N° d'ordre : 61

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

René DOMENECH

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. S. C. I. L.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1re THÈSE — Condensations du naphtalène avec des composés carbonyles gamma-éthyléniques.
Passage à la série phénanthrénique.

2e THÈSE — Propositions données par la Faculté.

soutenues le 24 Mai 1952, devant la Commission d'Examen

MM. R. PARIS — Président
J. COLONGE, C. MENTZER — Membres du Jury

1952

N° d'ordre : 61

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

René DOMENECH

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès Sciences

---:---

Première thèse

CONDENSATIONS DU NAPHTALENE AVEC DES COMPOSES CARBONYLES γ-ETHYLENIQUES -

PASSAGE A LA SERIE PHENANTHRENIQUE

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 24 Mai 1952 devant la Commission d'examen :

MM. :	R.PARIS	Président
	J.COLONGE)	Membres du Jury
	C.MENTZER)	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY

MM. MEUNIER L.
SIRE
FROMAGEOT

MM. LOCQUIN
De LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN, Botanique
DEJARDIN, Physique gén.
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique atom.
EYRAUD, Calcul diff.& int.
THORAL, Géologie
DOEUVRE, Chimie organique
CORDIER, Physiologie

MM. PRETTRE, Chimie industrielle
KUHNER, Botanique
COURTY, Chimie-Physique
MALECOT, Mécanique rat.
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie
BERNARD, Physique
VIRET, Géologie
COLONGE, Chimie

Maître de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS

Maîtres de Conférences

MM. MEUNIER P., Chim.biol.
GILLES, Botanique
JANIN, Physique
MOUSSA, Physique
NIGON, Zoologie

Mme CHAIX, Chim.physiologique
MM. MENTZER, Chim.biologique
WAUTIER, Zoologie
BRACONNIER, Mathématiques
CUEILLERON, Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astron.& Phys.sup.
PIERRON, Chimie
GARRIGUES, Botanique
Mme FIASSON, Zoologie
MM. GAUTHIER H., Géologie
MESNARD, Physique
PENNANEAC'H, Mathémat.

MM. GAUTHIER, J., Chimie
STRIFFLING, Météorologie
PELLETIER, Géologie
MAZENOT, Géologie
MURET, Botanique
FIASSON, Zoologie
TRANCHAT, Physique

Secrétaire

M. ROUX

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VIANEY
GRAND
VAMOY

MM. GAUTIER A.
SIX
ARNOT

MM. LOOSLIN
Ds SALAMENDRUZE

Doyen

M. DOLIN

Assesseur

M. ZYRAUD

Professeurs

MM. LOUBATIERES, Mathématiques
DANIEL, Botanique
DELAHOUTRE, Physique gén.
DUBOIS, Zoologie
FRIEDEL, Physique atom.
GRAUD, Calcul diff. & int.
TUONAT, Géologie
DOUYAGE, Chimie organique
COGETTE, Physiologie

MM. PERETTIE, Chimie industrielle
KORNMAN, Botanique
GODEFRY, Chimie-Physique
MALLEVOT, Mécanique rat.
FARRIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie
GERMAIN, Physique
VITOUX, Géologie
COLONGES, Chimie

Maîtres de Conférences honoraires

M. BOUTIER DES GAYETS

Maîtres de Conférences

MM. BOUCHET P., Chim. biol.
GILLES, Botanique
LAVIN, Physique
MOUSSA, Physique
NICOU, Zoologie

Mme CHAIX, Chim. physiologique
MM. MOUTARDE, Chim. biologique
MAUPIER, Zoologie
BRACONNIER, Mathématiques
GUERIKIAN, Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astron. & Phys. mét.
PIERRON, Chimie
GARRIGUES, Botanique
MOUCHET, Zoologie
MM. GORTNER H., Géologie
GERVAND, Physique
PERRAN-SAUVIN, Laboratoire

MM. GAUTIER J., Chimie
STRIEFFLING, Métallurgie
FEUILLETIER, Géologie
MAZENOT, Géologie
MONNET, Botanique
PLASSON, Zoologie
TALANDAT, Biologie

Secrétaire

M. DOUX

A Monsieur J. COLONGE

Directeur-Adjoint et Chef de Laboratoire
à l'Ecole de Chimie Industrielle de LYON
Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage respectueux d'un élève reconnaissant

A MES PARENTS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

En témoignage de reconnaissance et d'affection.

A V A N T - P R O P O S

Le présent travail a été effectué de 1949 à 1952, dans les laboratoires de Chimie Organique de l'Institut de Chimie de LYON.

Avant de l'exposer, nous voulons témoigner notre respectueuse reconnaissance à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, pour la bienveillance et l'attention avec lesquelles il nous a guidés dans nos recherches.

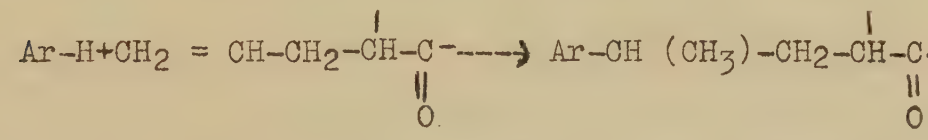
Qu'il nous soit également permis de remercier Monsieur le Professeur PARIS, titulaire de la chaire de Chimie Minérale de cette Faculté pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la Présidence de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la COMPAGNIE FRANCAISE des MATIERES COLORANTES, dont l'aide matérielle a permis la réalisation de cette étude et tout spécialement à Monsieur Jean CLAUDIN, Directeur de l'usine de SAINT-CLAIR-du-RHONE.

Enfin, nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole de Chimie, dont les conseils nous ont été si précieux, ni les nombreux services que nous ont rendus tous nos camarades ou collègues des divers laboratoires de l'Institut.

INTRODUCTION

La condensation d'hydrocarbures benzéniques sur des composés carbonylés γ-éthyléniques, en présence de chlorure d'aluminium, selon le schéma :



a reçu de larges développements dans le laboratoire de Chimie organique industrielle de cette Ecole et de cette Faculté; ces travaux mettant en évidence la fixation exclusive du groupement arylique sur le carbone porteur de la double liaison en γ de la fonction oxygénée, leurs auteurs n'ont pas spécialement rencontré de difficultés liées à la caractérisation et au dosage d'isomères de position dans un mélange réactionnel.

S'il était intéressant d'envisager la généralisation de telles réactions, non plus en variant les esters et les cétones γ- éthyléniques mis en jeu, mais en faisant intervenir des hydrocarbures aromatiques plus condensés, comme ceux de la série naphtalénique, on devait, en revanche, redouter un nouveau problème d'isomérie posé par la formation éventuelle des dérivés α et β du naphtalène. Or les travaux concernant l'addition de cet hydrocarbure sur un système éthylénique se bornent le plus souvent à noter la possibilité de la réaction qui doit vraisemblablement conduire à un mélange d'isomères de position.

Pour notre part, nous avons été, à même d'étudier :

a) l'orientation du radical aryle qui se fixe sur la molécule non saturée.

b) l'isomérie naphtalénique qui en résulte, et

c) l'influence du groupement méthyle en α de la fonction carbonylée, au cours de réactions engageant,

d'une part le naphtalène et d'autre part, les esters et les cétones γ -éthyléniques suivants :

- allylacétate d'éthyle ou pentène-4 oate d'éthyle

$$CH_2 = CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$$

- méthylallylacétate d'éthyle ou méthyl-2 pentène-4 oate d'éthyle

$$CH_2 = CH-CH_2-CH\ (CH_3)-COOC_2H_5$$

- allylacétone ou hexène-5 one-2

$$CH_2 = CH\ -CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

- méthylallylacétone ou méthyl-3 hexène-5 one-2

$$CH_2 = CH-CH_2-CH\ (CH_3)-CO-CH_3$$

Le présent travail a permis, en outre, de montrer que les acides et les cétones formés dans ces condensations permettent d'accéder commodément à la série phénanthrénique.

Aussi bien, en plus de la bibliographie, distinguerons-nous trois parties principales :

I - Condensation d'esters et de cétones γ -éthyléniques avec le naphtalène.

2 - Cyclisation déshydratante des acides et des cétones obtenus.

3 - Synthèses en série phénanthrénique.

B I B L I O G R A P H I E

On trouve peu de travaux, dans la littérature, concernant l'addition du naphtalène sur la double liaison carbonée de systèmes éthyléniques carbonylés. Charles Allen THOMAS, dans son livre intitulé : "ANHYDROUS ALUMINIUM CHLORIDE in ORGANIC CHEMISTRY", rassemble la majorité des travaux publiés sur cette question jusqu'en 1940. Nous avons complété ses données que nous avons rangées sous deux rubriques:

1°) Addition du naphtalène sur la double liaison de cétones non saturées :

Un brevet allemand (1) dès 1932 revendique la condensation d'hydrocarbures aromatiques sur divers composés non saturés; entre autres, la méthylvinylcétone et le naphtalène en présence de chlorure d'aluminium, conduisent aux γ-cétobutylnaphtalènes.

L'addition des éthers phénoliques et des hydrocarbures aromatiques sur le cétène avec formation d'arylalcoylcétones a reçu quelques développements :

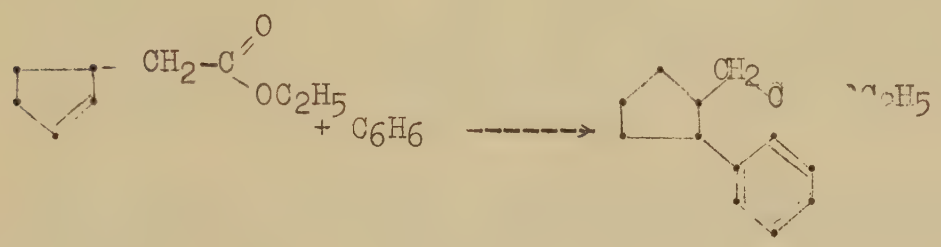
$$CH_2 = C = O + Ar-H \longrightarrow CH_3-CO-Ar$$

Cette réaction étudiée par HURD (2) donne des résultats assez médiocres avec le benzène, l'anisole et le naphtalène; ce dernier, qui réagit dès 0° en solution sulfocarbonique donne le mélange des α et β méthylnaphtylcétones avec un rendement variant de 21 à 37%; WILLIAMS et OSBORN (3) indiquent les meilleures conditions opératoires pour obtenir avec régularité, un rendement voisin de 35% en l'isomère pratiquement pur.

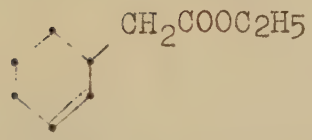
2°) Addition du naphtalène sur la double liaison d'esters non saturés :

La condensation des produits arylés avec les esters des acides Δ 2-cyclopentényllacétique et Δ 2-cyclohexénylacétique a fait l'objet de travaux détaillés, publiés très récemment. Cependant les données concernant le naphtalène proprement dit restent rares et incomplètes.

En 1945, BÜÜ HOI et CAGNIANT (4) ont préparé l'ester éthylique de l'acide phényl-2 cyclopentylacétique en faisant réagir le benzène sur le Δ 2-cyclopentényl-acétate d'éthyle en présence de chlorure d'aluminium :

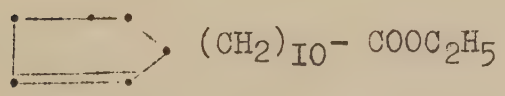


En 1950, MOUSSERON, WINTERNITZ et VINAS (5) après avoir étendu cette condensation au Δ 2-cyclohexényl-acétate d'éthyle qui leur permet de caractériser les acides trans-phényl-2 cyclohexylacétique et phenyl-4 cyclohexylacétique, le premier par sa cyclisation en as - octahydrophénanthrénone-9, le second par le point de fusion de son amide, signalent que les réactions des esters Δ 2-cyclopentényl-acétique et Δ 2-cyclohexénylacétique ont été étendues à l'anisole, à la tétraline, au naphtalène et au méthoxy-2 naphtalène. Ces auteurs se bornent à mentionner que les produits de réaction ont été caractérisés par cyclisation et déshydrogénation.



BÜÜ-HOI et DAT XUONG (6) ont étudié récemment la réaction de l'undécylénate d'éthyle avec divers composés aromatiques en vue d'applications analytiques; le rendement en naphtylundécanoates d'éthyle, à côté de beaucoup de produits de tête et de queue est indiqué comme médiocre; l'acide naphtylundécylique obtenu par saponification, fait actuellement l'objet d'essais biologiques sur les plantes en vue de déterminer ses propriétés hormonales éventuelles.

Ces mêmes auteurs ont utilisé l'hydrocarpate d'éthyle qu'ils ont mis à réagir avec le thiofène et le naphtalène. Les rendements sont très faibles (5 à 6 g au départ de 26 g d'ester) et on ne possède que peu de renseignements sur la constitution des produits obtenus.



MARCUSSON (7) indique que la réaction d'addition du benzène sur la double liaison de l'acide oléique semble être d'une application générale avec les homologues du benzène, le naphtalène, l'anthracène, le nitrobenzène, l'anisole, le phénétole, etc... mais ne donne aucun renseignement ni aucune constante sur les produits de condensation, qui sont, dit-il seulement, des liquides épais. Le produit résultant de l'addition de l'anthracène sur l'acide oléique se distingue par sa haute viscosité.

Récemment, A.J.STIRTON et ses collaborateurs (8) ont étudié la synthèse d'acides arylstéariques à partir de l'acide oléique qu'ils ont, entre autres, condensé avec le naphtalène, l'amylnaphtalène et l'α-chloronaphtalène. Une liste détaillée des produits obtenus et des rendements est donnée par les auteurs.

On a également utilisé la réaction de l'acide oléique avec le naphtalène en présence de chlorure d'aluminium pour préparer un réactif de TWITCHELL (9); on obtient le sel d'aluminium de l'acide 9- ou 10-α-naphtylstéarique.

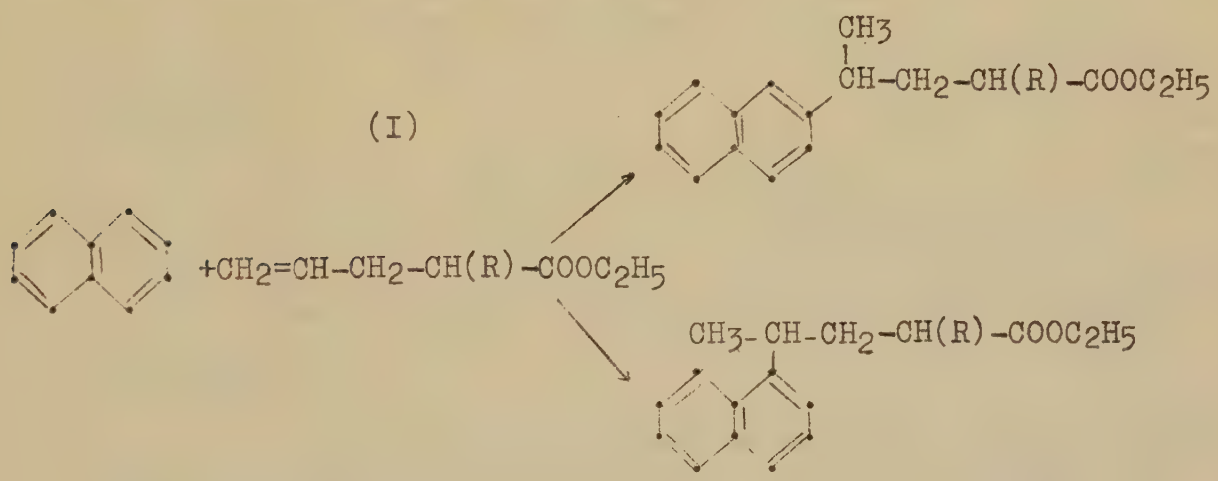
P R E M I E R E P A R T I E

CONDENSATION d'ESTERS et de CETONES γ-ETHYLENIQUES avec le NAPHTALENE

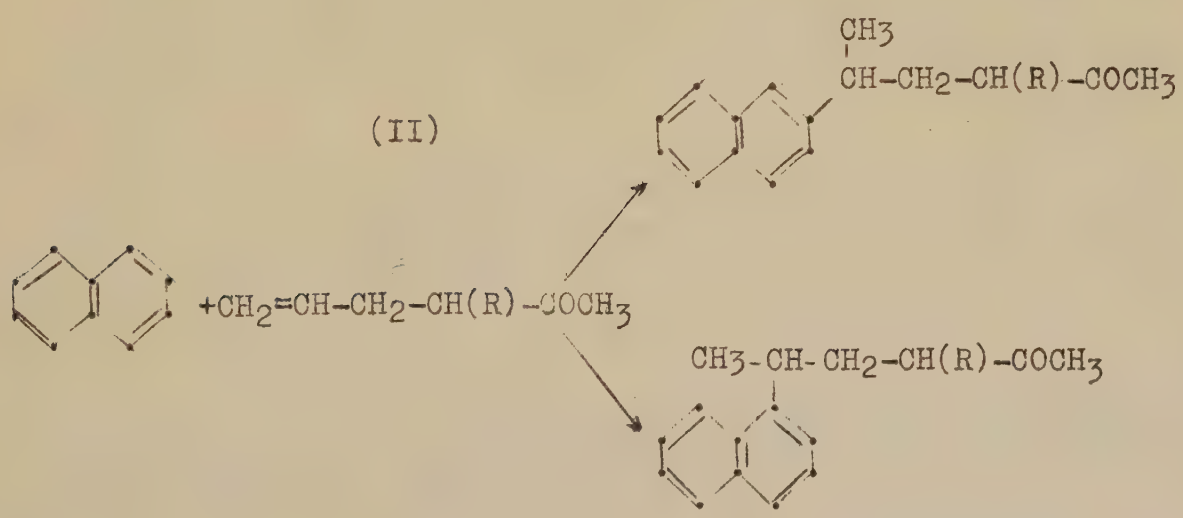
I - MECANISME de la REACTION

La condensation du naphtalène sur les esters et les cétones δ-éthyléniques précités , revient à la saturation de la double liaison, d'une part par le groupement naphtyle, d'autre part, par un atome d'hydrogène; nous établirons qu'elle se fait suivant les schémas suivants :

(I)



(II)



R = H ou CH_3

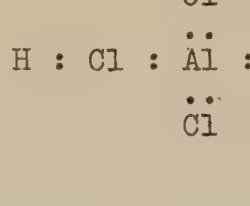
Ces schémas ne nous renseignent guère sur le mécanisme réactionnel, d'ailleurs incomplètement élucidé et au sujet duquel nous retiendrons en gros la discussion déjà faite par Messieurs COLONGE et GRIMAUD (10).

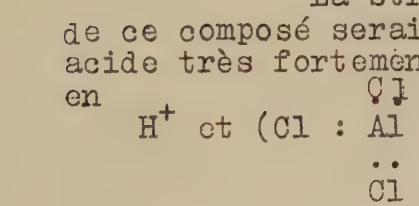
On a souvent assimilé de telles réactions aux condensations de composés aromatiques sur des dérivés halogénés saturés en supposant que l'acide chlorhydrique (formé par action de l'humidité sur le catalyseur) s'additionne sur la double liaison; on remarque en effet, que les rendements obtenus en condensant des hydrocarbures benzéniques sur des cétones γ-éthyléniques, sont améliorés lorsqu' on forme la cétone β-chlorée par barbotage d'acide chlorhydrique dans le milieu réactionnel avant l'addition du catalyseur (11).

Cependant, il pourrait se faire, à la lumière de mesures de conductivité (12) que l'alcoylation d'un noyau aromatique par un halogénure d'alcoyle, ne débute qu'après la transformation de celui-ci en hydrocarbure éthylénique par déshalohydratation. Ce fait ne va pas à l'encontre de l'action activante de l'acide chlorhydrique, qui semble bien, d'ailleurs, ne pas se borner à l'arylation des oléfines, mais qui a été notée d'une manière générale, dans toute condensation en présence de chlorure d'aluminium, effectuée avec un dérivé halogéné; on a montré, notamment, que le cracking des paraffines ne se fait pas en présence de ce catalyseur, privé d'acide chlorhydrique par fusion sous pression en présence de poudre d'aluminium (13).

L'acide chlorhydrique paraissant ainsi promouvoir l'action du chlorure d'aluminium, Charles Allen THOMAS (14) en donne une nouvelle interprétation, en supposant la formation d'un complexe $AlCl_3,ClH$, agissant comme l'acide hypothétique $H\,AlCl_4$, dérivant de $NaAlCl_4$, catalyseur bien connu.

La structure électronique de ce composé serait alors celle d'un acide très fortement ionisable en





C'est le proton très réactif ainsi formé qui serait capable de polariser la double liaison et probablement aussi d'activer le noyau aromatique.

Cette théorie a l'avantage de rapprocher l'action catalytique du chlorure d'aluminium de celle des acides forts, comme l'acide sulfurique concentré, ou l'acide fluorhydrique anhydre qui permet également la condensation de composés aromatiques avec des composés éthyléniques (I5, I6, I7).

La nécessité d'employer un peu plus d'une molécule de catalyseur (formulé $AlCl_3$) par molécule d'ester ou de cétone, implique pour l'halogénure métallique un rôle de réactif. Il est probable qu'une faible partie seulement du chlorure d'aluminium agit comme catalyseur, tandis que le reste donne un complexe stable avec la fonction carbonylée, du moins dans les conditions opératoires utilisées.

II - RIENTATION du RADICAL ARYLIQUE :

C'est un fait établi, dans ce laboratoire, par plusieurs d'entre nous (18, I9, 20) que les esters et les cétones γ-éthyléniques, présentant la double liaison en bout de chaîne, fixent le groupement phényl sur le carbone oléfinique en γ de la fonction oxygénée.

D'un point de vue théorique, on conçoit que l'effet inductif du groupement carbonyle très sensible sur les acides et les cétones α-éthyléniques n'intervienne plus ici en raison de l'éloignement des 2 fonctions et que seul entre en ligne de compte, le nombre des substituants portés par les deux carbones porteurs de la double liaison; par suite, si on admet avec PRINS (2I) que le chlorure d'aluminium polarise et à la limite ionise le benzène avec formation d'un ion phényle et d'un proton on comprend que le radical arylique négatif se porte sur le carbone γ, le plus substitué, induit positivement.

Ces arguments restaient naturellement valables dans le cas du naphtalène et les résultats que nous avons obtenus en fournissent la vérification expérimentale.

Pour ce qui est de la condensation du naphtalène sur le pentène-4 oate d'éthyle, les 2 acides correspondants aux deux esters prévisibles dans l'hypothèse d'une arylation exclusive du carbone γ, étaient connus; comme nous avons été assez heureux pour les isoler à l'état de pureté avec un rendement de 86%, nous pouvons admettre qu'ils ont été les seuls formés. Nous avons donné des preuves supplémentaires de la constitution de ces acides par cyclisation, avec des rendements excellents, en les hydro-phénanthrénones correspondantes, comme nous le verrons dans la seconde partie.

Si nous avions eu affaire à des naphtyl-5 pentanoïques, nous aurions obtenu des cycles plus complexes, difficilement caractérisables. Ces hydro-phénanthrènones ont été à leur tour, par des voies classiques, transformées, avec de bons rendements en alcoylphénanthrènes, également décrits dans la littérature.

En revanche, les trois autres condensations étudiées, conduisant à des corps, d'une part, inconnus dans la littérature et d'autre part, ne se prêtant pas à une séparation complète par cristallisation fractionnée, nous n'avons pas pu apporter autant de rigueur dans nos conclusions; du moins, avons nous toujours constaté à l'aide de transformations au départ de ces composés, menant soit à des produits décrits, soit à des corps préparés différemment par nos propres soins, que les individualités obtenues possèdaient une structure en conformité avec les relations (I) et (II).

III - ISOMERIE NAPHTALENIQUE

D'une manière générale, toute réaction engageant le naphtalène et conduisant à un dérivé monosubstitué donne le mélange des 2 isomères prévisibles avec prédominance de l'α. Nous avons pu confirmer cette règle en caractérisant individuellement chaque isomère dans les trois premières condensations et pour ce qui concerne la réaction du naphtalène avec la méthylallylacétone, si le dérivé α a été complètement caractérisé, on n'a qu'indirectement la preuve de l'existence de l'autre isomère ou, au pis-aller, d'autres isomères.

Alors que les dérivés naphtaléniques monosubstitués, présentant des groupements carbonyles juxtanucléaires, possèdent des individualités bien tranchées, comme le montrent les différences des points de fusion des composés suivants :

α -naphtylméthyl cétone	F : 10°C
β -naphtylméthyl cétone	F : 53°C
α -naphtyléthyl cétone	liquide
β -naphtyléthyl cétone	F : 60°C
(α -naphtyl)-4 butanone-4 oïque	F : 131°C
(β -naphtyl)-4 butanone-4 oïque	F : 171°C

on sait qu'en série aliphatique, les hydrocarbures saturés, isomères de position, sont pratiquement confondus, tant au point de vue de leurs propriétés chimiques que de leurs propriétés physiques : il y a donc lieu de craindre lorsque la chaîne latérale aliphatique prend de l'importance par rapport au noyau aromatique, que les écarts notés entre les propriétés physiques - les plus facilement mesurables - n'aillent en s'atténuant. C'est ce que l'on vérifie avec les acides naphtaléniques suivants :

(α-naphtyl)-3 propanoïque	F : I48
(β-naphtyl)-3 propanoïque	F : I29-I30
(α-naphtyl)-3 butanoïque	F : I06-I07
(β-naphtyl)-3 butanoïque	F : 94- 95
méthyl-2 (α-naphtyl)-3 butanoïque	F : 90
méthyl-2 (β-naphtyl)-3 butanoïque	F : 85- 86
(α-naphtyl)-4 pentanoïque	F : 78- 79
(β-naphtyl)-4 pentanoïque	F : 70,5-7I

où nous observons nettement une diminution de la différence des points de fusion quand la condensation de la chaîne latérale augmente.

Les exemples ci-dessus mettent en relief le point de fusion : ce n'est pas sans raison, car il constitue pour une substance solide, le critère de pureté par excellence et il va généralement de pair avec la solubilité du composé dans un solvant donné, c'est-à-dire qu'il est d'autant plus insoluble que son point de fusion est plus élevé.

C'est en effet à la cristallisation fractionnée que nous avons eu recours tout au long de ce travail pour résoudre les cas d'isomérie naphtalénique; nous ne pouvions pas songer à séparer les deux isomères par distillation dans une colonne ordinaire et un appareil de rectification efficace toujours théoriquement possible - sous une même pression, les points de fusion doivent différer au plus de 3 à 4°C - aurait dû posséder des dimensions incompatibles avec les quantités de produits dont nous disposions.

On pouvait à la rigueur songer à utiliser la différence existant probablement entre les constantes d'acidité des acides isomères, mais en dehors du fait que cette méthode ne convenait plus aux alcoyl-3 naphtyl-5 hexanones-2,

il eût été difficile, à supposer la séparation possible d'un point de vue théorique, de réaliser une neutralisation partielle, sans que la nature colloïdale des savons formés - le naphtalène équivaut à une chaîne aliphatique de 8 atomes de carbone - ne vînt, en empêchant un bon équilibre de s'établir, rendre la manipulation inutilement longue et hasardeuse.

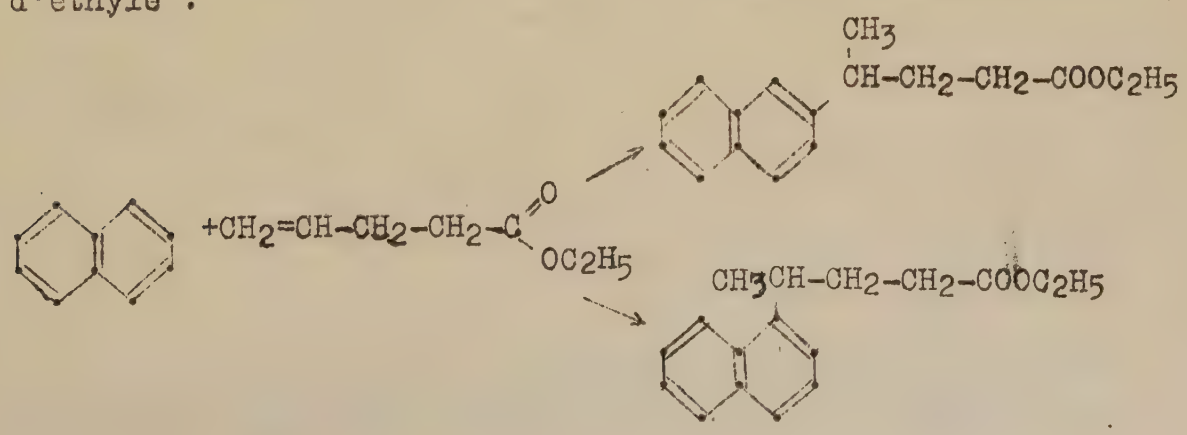
D'ailleurs, la cristallisation fractionnée, outre sa commodité, peut présenter une grande souplesse d'emploi. En effet, des acides ou des cétones liquides sont toujours susceptibles de donner des dérivés cristallisés, sans compter qu'on peut en modifiant, à l'aide de réactions nouvelles, la structure des composés, parvenir à des corps solides justiciables d'une telle méthode.

Dans les 18 cas d'isomérie que nous avons abordés, nous avons fait choix d'un solvant ou d'un mélange solvant, soit en fonction des données de la littérature, soit après une expérimentation préalable sur de petits essais.

Nous allons passer en revue, les quatre réactions de condensation étudiées, en mentionnant, à chaque fois, ce qui a été fait pour résoudre l'isomérie naphtalénique, à savoir caractériser qualitativement les 2 isomères prévisibles et dans la mesure du possible, déterminer leurs proportions dans le mélange.

I°) <u>Condensation de l'allylacétate d'éthyle avec le naphtalène en solution, soit nitrobenzènique, soit dichloroéthanique</u>.

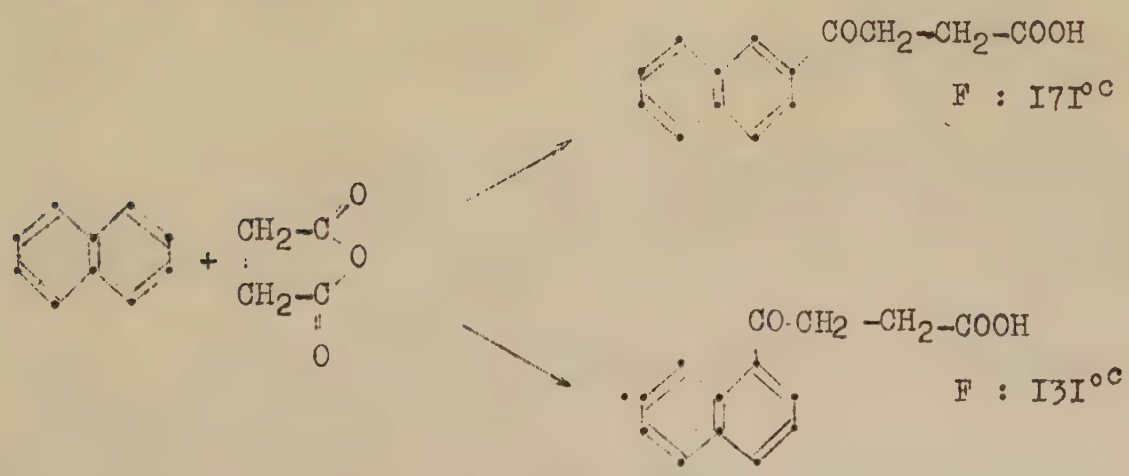
Elle donne les α- et β-naphtyl-4 pentanoates d'éthyle :



Dans les deux cas, la saponification des esters obtenus nous conduit aisément aux acides dont la cristallisation fractionnée dans un mélange benzène - éther de pétrole ne livre qu'une seule individualité à l'état de pureté avec un rendement voisin de 50%; cette dernière caractérisée par son point de fusion se révèle être l'(α-naphtyl)-4 pentanoïque (22); le mélange résiduel, en dépit de recristallisations répétées dans le même solvant donne un point de fusion étalé qui reste inférieur à celui du (β-naphtyl)-4 pentanoïque (23, 24); on conçoit cette difficulté si on songe que l'individualité la plus insoluble est en quantité moindre, d'où la formation d'un précipité où participent les deux isomères.

Nous avons donc songé à former des dérivés cristallisés à points de fusion plus élevés et dont les différences de propriétés physiques fussent plus tranchées; amides, anilides, sels de S-benzylisothiourée. Pour ce faire, il fallait disposer d'une certaine quantité de l'isomère β, à l'état pur, pour permettre des essais comparatifs capables de nous indiquer un mode de séparation adéquat. Aussi, l'avons-nous préparé par une suite de réactions ne laissant pas de doute sur sa structure:

a) Condensation de l'anhydride succinique en présence de chlorure d'aluminium avec le naphtalène en solution nitrobenzénique, qui permet d'obtenir le (β-naphtyl)-4 butanone-4 oïque (25) :

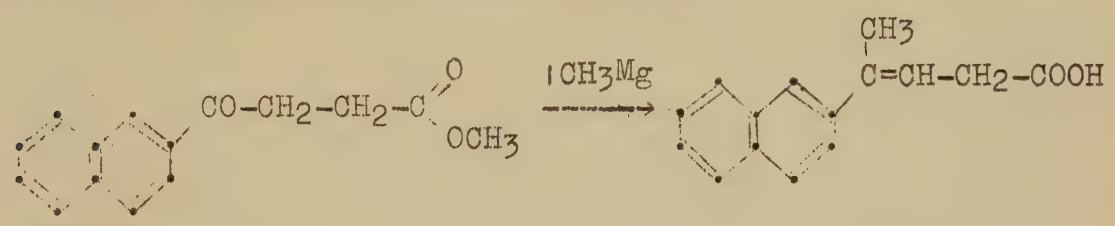


Les 2 acides isomères prévisibles, formés en quantités sensiblement équivalentes sont séparés, après hydrolyse, par simple filtration du milieu nitrobenzénique

froid; le dérivé β, beaucoup plus insoluble, fond au point, après une recristallisation dans l'alcool méthylique.

b) Estérification du (β-naphtyl)-4 butanone-4 oïque par le méthanol en excès, en présence d'un peu d'acide sulfurique.

c) Action de l'iodure de méthylmagnésium sur le (β-naphtyl)-4 butanone-4 oate d'éthyle, qui donne directement le (β-naphtyl)-4 pentène-3 oïque:



Le point de fusion de cet acide, trouvé dans la littérature (25) est de : I4I - I42°; en fait, nous n'avons guère observé qu'un intervalle de points de fusion de 118 à I25°C. Bien que les auteurs en question ne l'aient pas signalé clairement, il semble bien qu'ils aient calculé leur rendement d'après le poids d'acide brut obtenu et qu'ils ne soient parvenus à ce point de fusion défini qu'après plusieurs recristallisations. En tout cas, deux auteurs américains, F.FIESER et S.JOHNSON (26) signalent un résultat analogue au nôtre et estiment que cet abaissement du point de fusion est en relation avec la formation des 2 isomères éthyléniques possibles et qu'on ne parvient par cristallisations répétées qu'à séparer l'individualité la plus insoluble.

Comme nous nous proposions d'hydrogéner cet acide, nous l'avons utilisé tel quel, et de fait, nous avons obtenu avec un rendement presque quantitatif, l'acide β-naphtyl-4 pentanoïque, fondant au point après une seule recristallisation.

d) Hydrogénation du (β-naphtyl)-4 pentène-3 oïque en (β-naphtyl)-4 pentanoïque, en présence de nickel Raney.

Nous avons pu passer alors à la synthèse des amides puis à la comparaison de leurs solubilités, soit dans l'ether de pétrole (60°-70°C), soit dans le méthanol. Le plus insoluble se montre être le dérivé β que le mélange fournit malheureusement en quantité moindre; on ne parviendrait

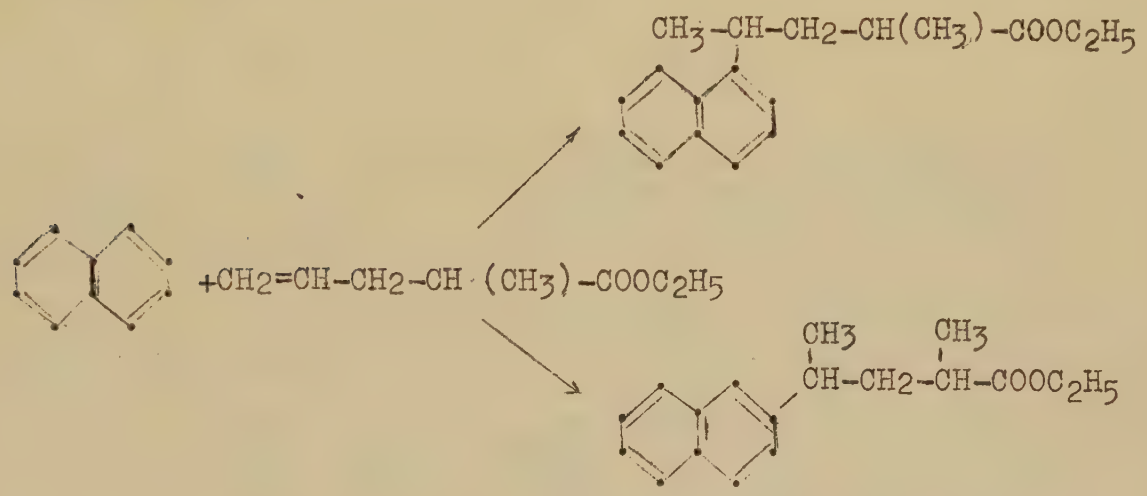
à le séparer par cristallisation fractionnée que si on épuisait, au préalable, le plus complètement possible, le mélange des 2 acides en l'isomère α.

Nous n'avons pas eu besoin d'utiliser cette méthode car les sels de S-benzylisothiourée, plus commodes à préparer et se formant avec un rendement presque quantitatif, ont montré un comportement très différencié; en effet, le (β-naphtyl)-4 pentanoïque donne un sel singulièrement stable et insoluble dans les solvants usuels : benzène, même à ébullition, alcools méthylique et éthylique froids. Aussi, sa séparation d'avec le sel isomère, très soluble dans ces mêmes solvants et assez instable, est-elle particulièrement aisée et pratiquement quantitative; il en découle tout naturellement le principe d'un dosage des deux acides au sein du mélange : on reprend, par le benzène chaud, une quantité donnée de sel de S-benzylisothiouronium et on filtre sur verre fritté l'insoluble qu'il suffit de peser, car il correspond au sel de l'isomère β ; et l'on arrive à cette conclusion qu'en solution nitrobenzénique, il se ferait 26% de β naphtyl-4 pentanoate d'éthyle tandis qu'en milieu dichloroéthanique, cette proportion s'élèverait à 34%.

L'application de ces résultats au mélange des acides a permis de séparer avec un rendement de 86%, les naphtyl-4 pentanoïques, confirmant du même coup qu'il ne se forme pratiquement que les dérivés γ au cours de l'arylation de la double liaison. En effet, si le rendement global n'est pas plus élevé, cela tient aux pertes mécaniques au cours des manipulations; celles-ci consistent à épuiser une grosse quantité de sel de S-benzylisothiouronium brut par trituration avec de l'alcool méthylique froid de manière à obtenir deux fractions; le résidu, correspondant au sel de (β-naphtyl)-4 pentanoïque et la solution méthylique renfermant le dérivé α pratiquement pur; on passe ensuite aux acides, par décomposition en milieu chlorhydrique, extraction au benzène, distillation sous vide et recristallisation dans le mélange éther de pétrole - benzène.

2°) Condensation du méthylallylacétate d'éthyle avec le naphtalène en solution dichloroéthanique :

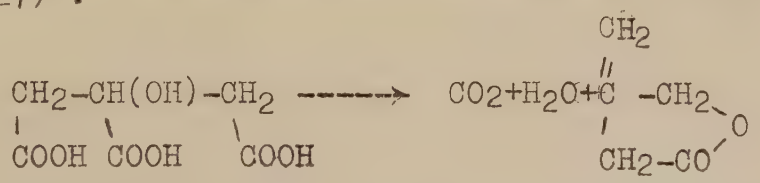
Elle donne l'α et le β-naphtyl-4 méthyl-2 pentanoates d'éthyle :



L'acide brut obtenu après saponification des esters reste liquide même après reprise par des solvants, à température de la salle ou après un long séjour à la glacière; Le méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque, préparé par une voie analogue à celle déjà vue pour le β-naphtyl-4 pentanoïque, est d'ailleurs un liquide très visqueux; il n'est donc pas surprenant que le mélange ne cristallise pas car l'isomère α que nous n'avons pas pu synthétiser est vraisemblablement liquide ou un solide à bas point de fusion.

La Synthèse du méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque a été réalisée de la façon suivante :

a) Préparation de l'anhydride méthylsuccinique au départ de l'acide citrique; on décompose ce dernier par action de la chaleur en gaz carbonique, eau et anhydride itaconique (27) :

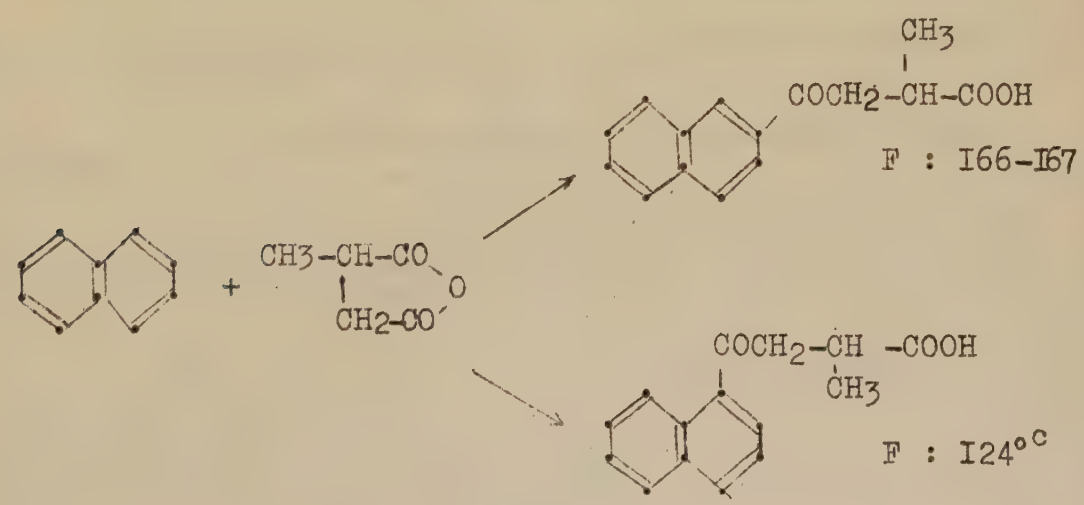


La distillation rapide de l'anhydride itaconique l'isomérise en anhydride citraconique :

Le sel de potassium de l'acide citraconique en solution aqueuse légèrement alcaline à la phénolphtaléine, est hydrogéné en présence de nickel Raney, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser les pressions élevées préconisées dans la littérature (29, 30).

L'acide méthylsuccinique est anhydrisé par dissolution dans le chlorure d'acétyle :

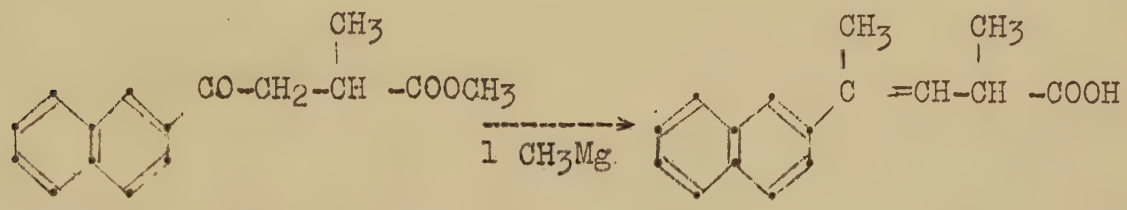
b) Condensation en présence de chlorure d'aluminium, de l'anhydride méthyl-succinique avec le naphtalène en solution nitrobenzénique (25, 23) selon le schéma : (I)



Il est possible de séparer après hydrolyse, la majeure partie du méthyl-2 (β -naphtyl)-4 butanone-4 oïque, insoluble dans le nitrobenzène froid; après recristallisation dans le méthanol, on note F : I65 - I66°C

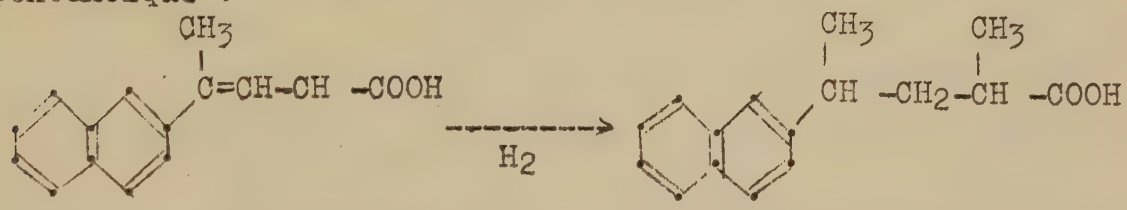
c) Formation de l'ester méthylique du méthyl-2 (β-naphtyl)-4 butanone-4 oïque

d) Condensation de l'iodure de méthyl magnésium avec le méthyl-2 (β-naphtyl)-4 butanone-4 oate de méthyle, donnant directement le méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentène-3 oïque :



Là encore, nous n'obtenons pas le point de fusion, F : 168 - 169°, signalé dans la littérature (32) mais un intervalle de fusion 90- 96°, qui indiquerait la présence des acides cis et trans éthyléniques.

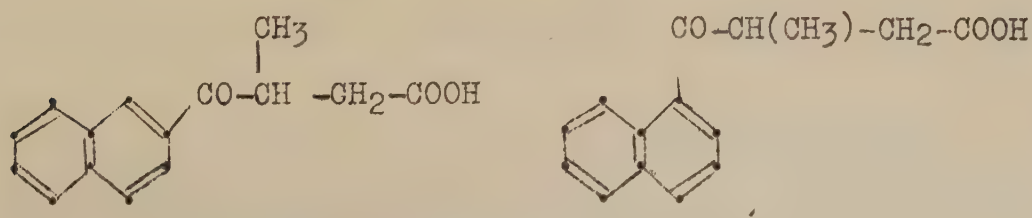
e) Finalement, l'hydrogénation de cet acide non saturé sur nickel Raney conduit au méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque :



<u>La Synthèse du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentanoïque</u> a été tentée en vain par la voie suivante :

A - <u>au départ du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 butanone-4 oïque</u>

a) En fait, la condensation I donne des petites quantités des méthyl-3 naphtyl-4 butanone-4 oïques à côté des méthyl-2 naphtyl-4 butanone-4 oïques : (30)



méthyl-3 (β-naphtyl)-4 butanone-4 oïque.

Nous avons, en effet, noté la difficulté de purification du méthyl-2 (α -naphtyl)-4 butanone-4 oïque dont le point de fusion n'a pu être amené qu'à II7° - II8°C au lieu de I24° trouvé dans la littérature, au départ du filtrat nitrobenzénique.

b) Préparation du méthyl-2 (α -naphtyl)-4 butanone-4 oate de méthyle au départ de cet acide, F : II7 - II8°; recristallisé dans le méthanol, il fond à 42 - 43°C.

c) Condensation de l'iodure de méthyl magnésium avec cet ester : 3 essais ont été menés avec des variantes opératoires sans jamais donner que des quantités négligeables d'acide; en revanche, la distillation permet de récupérer de l'ester non transformé à côté d'une fraction passant plus bas.

Il est remarquable, qu'on ne trouve qu'un exemple, dans la littérature, de condensation d'halogénure d'alcoylmagnésium sur des esters β-cétoniques, δ-1 naphtaléniques, dont l'auteur (23) ne signale d'ailleurs ni le mode opératoire, ni le rendement; en revanche, on y rencontre de nombreuses réactions engageant les dérivés δ-2 naphtaléniques (26, 3I, 32) et pour notre part, nous avons effectivement pu obtenir des rendements, de l'ordre de ceux donnés par la littérature, quand il s'est agit de tels composés.

Il serait possible que l'échec de la réaction tînt dans l'équilibre pouvant exister entre la forme cétonique vraie et sa forme énolique :

$$C_{10}H_7-CO-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3 \Longleftrightarrow C_{10}H_7-C(OH)=CH-\overset{CH_3}{CH}-COOCH_3$$

équilibre, que dans le cas présent, serait fortement déplacé vers la droite, ou que l'action du magnésien pourrait déplacer dans ce sens, à l'aide de la réaction suivante :

$$C_{10}H_7-C(OH)=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-COOCH_3 + 1CH_3Mg \text{ --- } CH_4 + C_{10}H_7\overset{OMgI}{\overset{|}{C}}=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{CH}}}$$

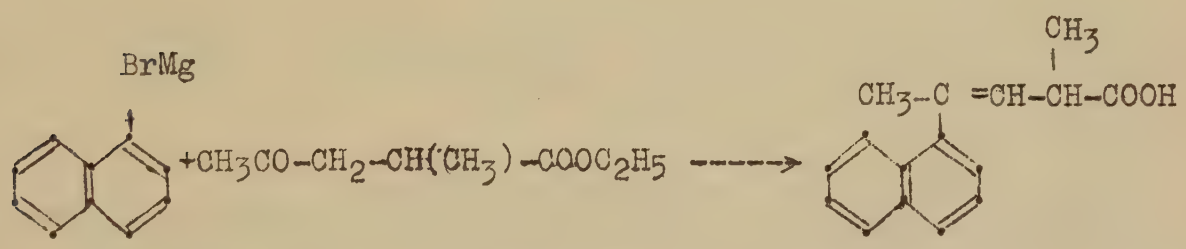
C'est, du moins, l'explication fournie par BOVEY et TURNER (33) qui notent, en outre, que l'emploi de 2 molécules de magnésien pour une d'ester, quand on traite le phénylbutyrate de décyle par le bromure de méthylmagnésium,

augmente le rendement tout en ne conduisant qu'à de petites quantités du glycol correspondant $C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{C}(CH_3)-(CH_2)_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_3$

Si nous avons profité de cette remarque avec les esters γ-2 naphtalanéniques, nous n'avons pas, pour autant, obtenu de meilleur résultat, quand il s'est agit du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 butanone-4 oate de méthyle.

B - <u>au départ de l'α-méthyllévulate d'éthyle :</u>

On se proposait de condenser le bromure d'α-naphtylmagnésium sur le méthyl-2 lévulate d'éthyle, de manière à obtenir le méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentène-3 oïque, selon le schéma suivant :

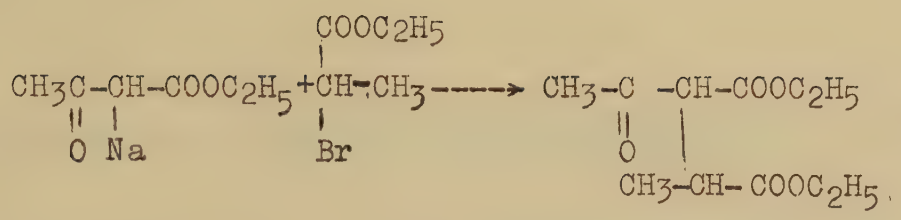


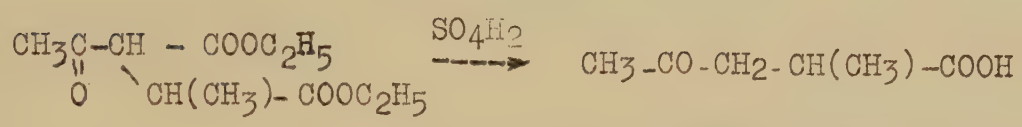
D'après R.ROBINSON et S.SLATER (23) qui condensent ce même magnésien sur le lévulate d'éthyle, sans en indiquer le rendement, il se formerait un peu de la lactone correspondante.

$$C_{10}H_7-\underset{\underset{O}{|}}{C}-(CH_3)CH_2-CH(CH_3)-\underset{|}{C}=O$$

a) <u>Préparation de l'α-méthyllévulate d'éthyle</u> :

On saponifie par l'acide sulfurique, le diester succinique obtenu en condensant sur l'acétylacétate d'éthyle sodé en solution dans l'alcool absolu, l'α bromopropionate d'éthyle : (34)





L'acide α-méthylévulique obtenu est estérifié par l'éthanol.

b) - <u>Condensation du bromure d'α-naphtylmagnésium sur le méthyl-2 lévulate d'éthyle</u>

Après hydrolyse du complexe réactionnel, l'extraction avec une solution de carbonate de soude à 10% ne donne pratiquement pas de produit acide, tandis que dans la solution éthérobenzénique, on ne caractérise d'une manière certaine que l'αα-dinaphtyle formé en grosse quantité.

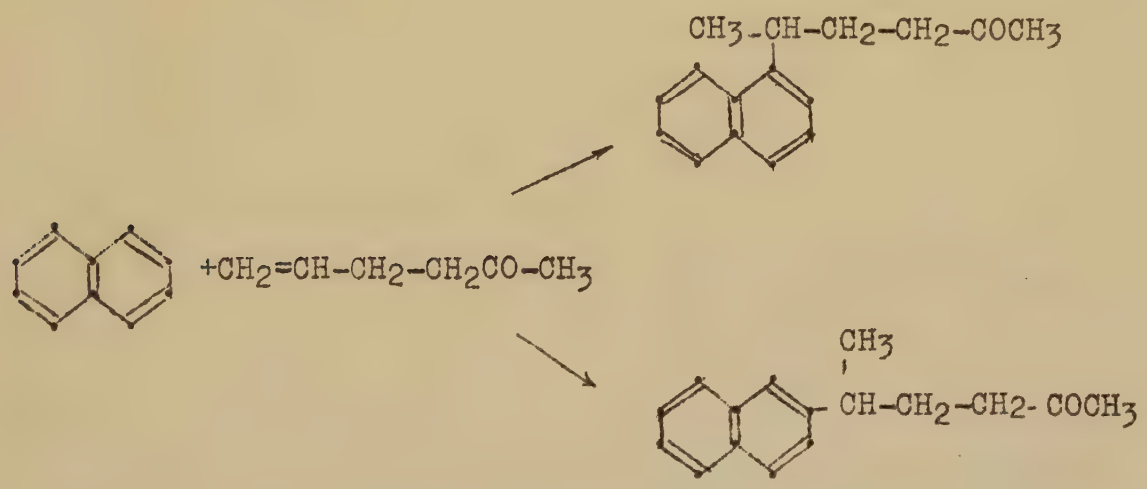
Nous avons abandonné ces essais infructueux de synthèse du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentanoïque, quand nous nous sommes rendus compte que l'on pouvait donner une solution acceptable au problème d'isomérie naphtalénique qui nous occupe, en cyclisant le méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïque brut, obtenu après saponification.

Nous nous sommes donc bornés à former l'amide puis le sel de S-benzylisothiouronium de l'isomère β et nous les avons comparés aux mêmes dérivés obtenus à partir du mélange brut. L'amide du méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque, plus insoluble, ne l'est pas suffisamment pour permettre une séparation d'avec l'isomère α; Là encore, comme nous le verrons dans la deuxième partie, ce dernier constitue environ les deux tiers du mélange et il ne nous est pas possible d'épuiser préalablement celui-ci, en l'individualité α, qui ne se sépare pas par cristallisation fractionnée.

Le sel de S-benzylisothiouronium est loin de présenter une stabilité et une insolubilité comparables à celles du dérivé du β-naphtyl-4 pentanoïque, de sorte qu'il ne nous a pas été possible d'utiliser la méthode déjà vue; on notera avec intérêt, les points de fusion de ces deux sels : I93 - I94°C pour celui-ci et I5I - I53°C pour celui-là, qui montrent bien que l'individualité la plus stable et la plus insoluble a le plus haut point de fusion.

3°) Condensation de l'allylacétone avec le naphtalène en solution dichloroéthanique :

Elle donne les naphtyl-5 hexanones-2, mélange qui se présente comme un liquide incolore à légers reflets bleus fluorescents. Ces deux isomères ne sont pas mentionnés dans la littérature.



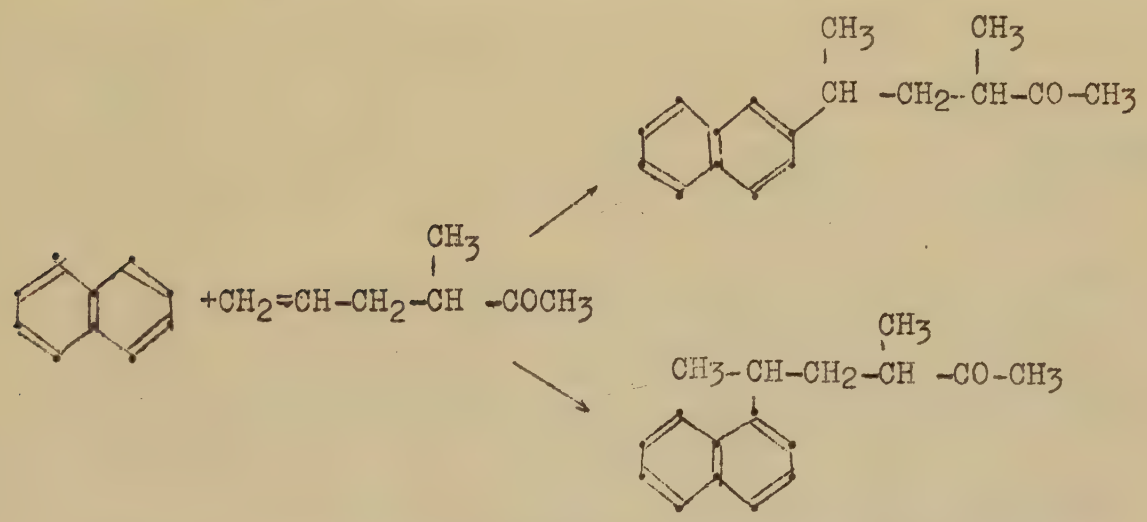
La semicarbazone du produit de condensation, soumise à une cristallisation fractionnée dans l'alcool ordinaire nous a permis d'isoler avec un rendement de 90%, une individualité repérable par la constance de son point de fusion et correspondant à l'(α-naphtyl)-5 hexanone-2.

L'oxydation hypochloreuse nous a donné davantage de renseignements, bien que son rendement assez médiocre - 48% de la théorie - ne permette pas des conclusions rigoureuses; en effet, nous avons pu isoler et caractériser les α et β-naphtyl-4 pentanoïques en dérivant, au moyen de leurs sels de S-benzylisothiouronium et l'accord relatif existant entre le résultat donné par l'analyse de la semicarbazone brute et celui fourni par l'oxydation, nous autorise à penser que la proportion en (β-naphtyl)-5 hexanone-2 ne dépasse pas 10%.

Un nouvel argument en faveur de cette thèse sera présenté au chapitre suivant, par la cyclodéshydratation directe du mélange des deux cétones par la méthode de BRADSHER.

4°) <u>Condensation de la méthylallylacétone avec le naphtalène en solution dichloroéthanique</u> :

Elle se fait suivant le schéma :



Les méthyl-3 naphtyl-5 hexanones-2, également liquides, ne se prêtent pas à une analyse par oxydation hypochloreuse puisque les acides prévisibles ne sont pas eux-mêmes, directement caractérisables.

La cristallisation fractionnée des semicarbazones et dinitrophénylhydrozones dans un solvant approprié, permet d'isoler avec des rendements de l'ordre de 80% une individualité principale dérivée de la méthyl-3 (α -naphtyl)-5 hexanone-2, dont la structure est démontrée au chapître suivant par celle du dihydro-3-4 triméthyl-I-2-4 phénanthrène qui en provient par cyclodéshydratation.

On en conclut, qu'ici encore, la proportion de l'isomère α dans le mélange est de 80 à 90%.

IV - INFLUENCE du SOLVANT sur l'ISOMERIE NAPHTALENIQUE

Dans la synthèse des cétones naphtaléniques, $C_{10}H_7$-CO-R, par réaction d'un chlorure d'acide sur l'hydrocarbure en présence de chlorure d'aluminium, réaction différente de celle que nous avons utilisée ici mais qu'il est utile de mettre en parallèle, l'attention des chercheurs a maintes fois été attirée sur la variation de la proportion des isomères α et β en fonction de la nature du solvant.

L'utilisation du nitrobenzène, assure d'après un mode opératoire défini par BUU-HOI (35) l'obtention à l'état de pureté des cétones β-naphtaléniques, après une simple recristallisation dans l'alcool; BADDELEY (36) en employant le dichloro-1-2 éthane indique la marche à suivre pour obtenir les dérivés α à 96 - 98% de pureté.

G.GHUIRDOGLU et P.J.C.FIERENS (37) qui assimilent la réaction de FRIEDEL et CRAFTS à une réaction d'échange y voient une confirmation de leur théorie : "Lorsque dans un milieu réactionnel, le dipôle actif CH_3CO^+ ... Al $(Cl_4)^-$ est entouré de molécules de solvant de moment dipolaire très grand - 4,2 DEBYE dans le cas du nitrobenzène - une solvatation importante se produit et le complexe devient plus volumineux. Dans ces conditions, l'énergie d'activation de la réaction de déplacement (réaction de FRIEDEL et CRAFTS) au niveau d'une position α peut se trouver accrue, par effet stérique dû à la proximité du second noyau, dans l'état transitoire, d'une quantité suffisante de calories pour l'amener à être supérieure à l'énergie d'activation d'une transformation semblable sur une position β . Au contraire, si le dipôle actif se trouve dans un milieu où la solvatation est faible - c'est le cas du dichloroéthane symétrique de moment dipolaire nul (44) - cet effet tend à disparaître et l'abondance relative des isomères ne dépend plus en première approximation que des charges effectives des sommets α et β ".

Cependant après avoir constaté que l'emploi du nitrobenzène comme solvant, ne permettait pas de dépasser un rendement de 45% en mélange des deux isomères dans la condensation de l'allylacétate d'éthyle avec le naphtalène,

il fallut s'apercevoir que l'analyse des sels de S-benzylisothiouronium - confirmée d'ailleurs par simple cristallisation fractionnée - révélait un pourcentage en l'isomère α de 74%; alors que l'emploi du dichlorométhane, s'il permet d'atteindre un rendement global de 8[illegible]%, donne un mélange ne renfermant que 65% d'isomère α.

D'ailleurs, il pouvait paraître prématuré de chercher une analogie entre l'acylation d'un noyau aromatique et l'arylation d'une double liaison puisqu'aussi bien la condensation du naphtalène avec un anhydride de diacide - comme l'acide succinique - en milieu nitrobenzénique, conduite selon BUF HOI (35) donne des quantités sensiblement égales des isomères α et β (23).

Nous avons abandonné ces condensations dans le nitrobenzène car elles demandaient, pour un moindre rendement, une manipulation longue et incommode; d'autre part, il était malaisé de récupérer le solvant que la distillation dans une colonne ordinaire ne permet pas de séparer du naphtalène en excès.

V - INFLUENCE du METHYLE en α du GROUPEMENT CARBONYLE

Deux faits principaux paraissent imputables à la présence du méthyle en α du groupement carbonyle des cétones et des esters.

I°) L'échec de l'analyse du méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïque au moyen des sels de S-benzylisothiouronium :

On remarque en effet que les sels préparés par nous, comme ceux obtenus par Messieurs COLONGE et GRIMAUD (10) présentent un abaissement notable du point de fusion quand on passe de l'acide non substitué à l'homologue α-alcoylé; corrélativement à cette diminution du point de fusion, on note une diminution très sensible de leur stabilité et de leur insolubilité dans les solvants usuels; étant donné, la facile décomposition des sels de S-benzylisothiouronium, il y a lieu de croire, que cette méthode d'analyse, fondée sur eux ne recevra que peu d'applications.

2°) Le faible rendement de condensation de la méthylallylacétone avec le naphtalène :

Nos rendements de condensation dans le dichloroéthane atteignent 85%, sauf en ce qui concerne l'addition de la méthylallylacétone sur le naphtalène où nous n'avons pas pu dépasser 48%, en dépit des modes opératoires variés mis en jeu.

Nous avons pensé que ce moindre rendement était en relation avec l'aptitude cyclisante que confère habituellement un groupement méthyle en α du groupement carbonyle (39, 40), la cyclodéshydratation directe de la cétone aromatique que d'aucuns d'entre nous ont réalisé en présence de chlorure d'aluminium (41,42), pouvant s'amorcer et gêner la réaction par suite de formation d'eau.

A l'appui de cette thèse, nous notions que le dihydrophénanthrène qui en résultait pouvait passer à la distillation en même temps que la cétone de condensation et qu'il était peu vraisemblable d'admettre une polymérisation plus rapide pour la méthylallyacétone que pour l'allylacétone pour des raisons d'empêchement stérique. D'autre part, la solution alcoolique du produit réactionnel en présence d'acide picrique virait au rouge, indice de la présence d'un hydrocarbure; cependant, nous n'avons pas pu précipiter de picrate, mais seulement de l'acide picrique.

Nous avons redistillé la cétone de condensation dont le palier manquait de netteté après avoir observé que cette opération améliorait notablement le rendement de précipitation de la semicarbazone; en outre la formation de la dinitrophénylhydrazone avec un rendement de 88% indique que le produit réactionnel est pratiquement constitué par les deux seuls isomères cétoniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION des MATIERES PREMIERES

I°) Allylacétate d'éthyle ou pentène-4 oate d'éthyle

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$

a) Préparation de l'allylmalonate d'éthyle

Ce diester, obtenu pour la première fois (43) par COURAD et BISHOFF, est préparé avec un rendement de 70% par action du chlorure d'allyle sur le malonate d'éthyle sodé. On recueille la fraction bouillant entre 103° et II5° sous I2 mm. Il se forme au cours de la réaction une petite quantité de diallylmalonate d'éthyle. (E 760 : 243°C - E I2 : II8).

b) Préparation de l'acide allylacétique ou pentène-4 oïque

420 g d'allylmalonate sont saponifiés, à froid, par agitation mécanique pendant 5 heures avec 220 cm^3 de lessive de soude à 36°Bé et 220 cm^3 d'eau. Il reste une mince couche d'insaponifiable, constitué par du diallylmalonate d'éthyle qu'on élimine par décantation. On chasse l'alcool formé au bain-marie sous pression réduite et acidule par l'acide chlorhydrique. On extrait avec quatre portions de 100 cm^3 d'éther et évapore le solvant. L'acide allylmalonique cristallise par refroidissements.

Cet acide brut est décarboxylé par chauffage à I80°c pendant 3 heures, et l'acide allylacétique formé est distillé et recueilli entre I8I°-I85°C, sous pression normale.

Rendement par rapport à l'allylacétate d'éthyle : 64%.

c) Estérification de l'acide allylacétique :

L'acide allylacétique est estérifié, à froid, en système à deux phases, selon R. PAUL (44), pour éviter toute lactonisation; on mélange une solution de 100 g d'acide allylacétique dans 120 cm^3 de benzène à une solution préalablement refroidie de 30 g d'acide sulfurique concentré dans 80 cm^3 d'alcool à 95°. On agite mécaniquement le tout pendant 24 heures. La couche benzénique est alors décantée, lavée au bicarbonate de soude à 10%, séchée et distillée. L'allylacétate d'éthyle bout à 145°-7°c sous pression normale.

Rendement : 80%.

2°) Méthylallylacétate d'éthyle ou méthyl-2 pentène-4 oate d'éthyle :

$$CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-COOC_2H_5$$

a) Préparation du méthylallylmalonate d'éthyle :

Cet ester malonique a été préparé, pour la première fois, par STAUNDINGER et ses collaborateurs (45). On fait réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'allymalonate d'éthyle, préparé par action de l'éthylate de sodium en solution alcoolique sur l'allylmalonate d'éthyle.

On augmente le rendement d'une façon appréciable en utilisant de l'alcool extra-sec (titrant 99°9 et plus) préparé à partir de l'alcool absolu du commerce, titrant au moins 99° Gay-Lussac, par déshydratation sur l'éthylate de magnésium, selon LUND et BJERRUM (46).

Liquide incolore : E 23 : 119.121°c

Rendement : 66 - 72%.

b) Préparation de l'acide méthylallylacétique ou méthyl-2 pentène-4 oique :

On chauffe, à reflux, pendant 6 heures, un mélange de 214 g de méthylallylmalonate d'éthyle, 220 cm^3 de lessive de soude à 36°Bé, 220 cm^3 d'eau et 2 g de Gardinol. On opère ensuite comme pour la préparation de l'acide allylacétique.

L'acide méthylallylacétique bout à I9I-I93°/750 mm; rendement à partir du méthylallylmalonate d'éthyle : 72%.

c) Estérification de l'acide méthylallylacétique :

On suit le mode opératoire décrit pour l'estérification de l'acide allylacétique, mais on doit porter la durée d'agitation à 50 heures, pour obtenir un rendement de 72%. Au bout de 24 heures, le rendement d'estérification n'est que de 54%.

Le méthylallylacétate d'éthyle est un liquide d'odeur agréable, distillant à I53° - I55°C, sous pression normale.

3°) Allylacétone ou hexène-5 one-2

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$

Nous avons utilisé un produit préparé par LAGIER (47), en réalisant la coupure cétonique de l'allylacétylacétate d'éthyle.

$d_{4^{\circ C}}^{I5,9^{\circ C}}$: 0,846 $n_D^{I5,4^{\circ C}}$ = I,42I2

E 750 : I29.I30°

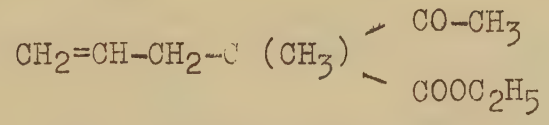
4°) Méthylallylacétone ou méthyl-3 hexène-5 one-2

$CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-CO-CH_3$

Nous avons réalisé la coupure cétonique du méthylallylacétylacétate d'éthyle avec un bon rendement mais l'élaboration de l'ester disubstitué au départ de l'allylacétylacétate d'éthyle a présenté quelque difficulté par suite de la faible différence des points de passage de ces deux composés (48, 49, 50); aussi avons-nous pensé à utiliser l'encombrement stérique apporté par le groupement méthyle en α de la fonction carbéthoxy pour réaliser une saponification partielle qui a donné toute satisfaction; en effet, celle-ci fait passer la majorité de l'allylacétylacétate d'éthyle avec un peu de dérivé méthylé en solution

aqueuse alcaline et le méthylallylacétylacétate d'éthyle récupéré par décantation est livré à l'état de pureté, par une seule distillation dans une colonne ordinaire.

a) Préparation du méthylallylacétylacétate d'éthyle



Cet ester acétylacétique a été préparé, pour la première fois par JAMES (48) qui ne fait qu'indiquer le point de passage sous pression atomosphérique : E 760 :2I0-2II°; JACOBI et MERLING (49), COPE et HARDY (50) qui l'ont également préparé, en vue de l'obtention de la méthylallylacétone ne l'ont guère décrit davantage.

Nous avons fait réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'allylacétylacétate d'éthyle, préparé en solution alcoolique absolue - alcool extra sec titrant 99°9 - à la distillation, nous retenons une fraction, passant sous I5 mm entre 96 - I02°C, qui contient encore, en allylacétylacétate d'éthyl, 20% environ de son poids.

L'agitation mécanique de cette fraction à température de la salle avec 20% d'excès d'une solution aqueuse de potasse à 5,6%, continuée pendant 2 heures, permet de décanter au bout de ce laps de temps, du méthylallylacétate à peu près pur; on rassemble à l'éther, sèche sur sulfate de sodium anhydre et distille en recueillant une fraction passant sous 15 mm entre 100 - I02°C.

Rendement par rapport à l'allylacétylacétate d'éthyle : 66%.

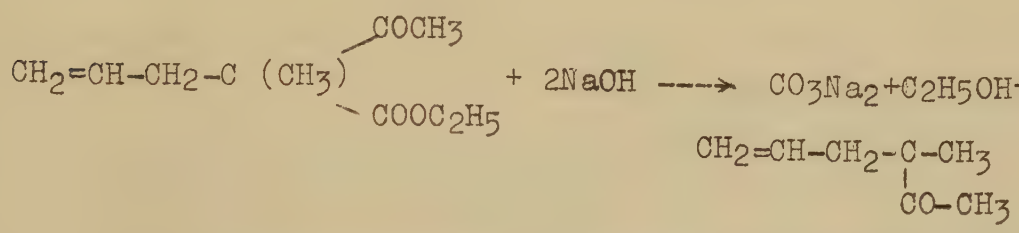
Liquide incolore ; $d_4^{22°}$: 0,976 $n_D^{22°}$: I,4387

Réfraction moléculaire observée : 44,80

" " calculée : 44,96

b) Coupure cétonique du méthylallylacétylacétate d'éthyle conduisant à la méthylallylacétone :

On utilise la méthode de COLONGE et LAGIER (47) en se contentant d'un chauffage à reflux, de 6 heures, au lieu de 14-17 heures, avec une solution alcaline diluée :



On place dans un ballon de 2 litres, 92 g de méthylallylacétylacétate d'éthyle (0,5 mole), 580 cm³ d'une solution de soude à 7,6% (1,1 mole) et 2 g d'agent mouillant; on chauffe à reflux et on suit la réaction par titrage de l'alcalinité sur des prises d'essai de 5 cm³, d'abord en présence de phénolphtaléine, puis ce point de virage étant atteint, en présence d'hélianthine :

temps de chauffage	cm³ de H_2SO_4 (N)	
	phénolphtaléine	hélianthine
0	10,2	
3 H.	5,8	4
4 H.	5,5	4,4
6 H.	5,45	4,5

Il faut 2 molécules de soude pour saponifier et décarboxyler une molécule d'ester; or en présence de phénolphtaléine, on ne titre que la moitié du carbonate formé et l'excès de soude, cependant que le titrage en présence d'hélianthine permet d'obtenir la quantité de soude qui a effectivement participé à la coupure cétonique.

En somme, après 3 heures de chauffage seulement, 80% de la quantité théorique de soude aurait été déjà employée, après 4 H., 88% et après 6 H.,90% : il est inutile de chauffer plus longtemps.

Après traitements habituels, on recueille 38 g d'une fraction passant sous 740 mm à 139° - 140°; le résidu est très peu important. Rendement 68%.

Liquide incolore, présentant une odeur moins forte que celle de l'allylacétone, partant presque agréable.

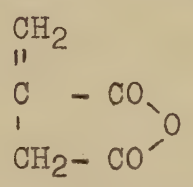
$d_4^{23°}$: 0,8343 $n_D^{23°}$: I,42I8

Réfraction moléculaire observée : 34,06

" " calculée : 34,07

5°) Anhydride méthyl-succinique

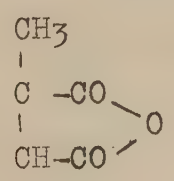
a) Préparation de l'anhydride itaconique :



Un ballon de Kjeldahl de 500 cm3 en pyrex, est muni d'un tube à dégagement de 12 mm de diamètre, coudé en vue d'une distillation puis relié à un réfrigérant d'un mètre de long; 2 ballons de Würtz de 250 cm3 sont utilisés comme récepteurs, refroidis dans un bain d'eau glacée et placés en série; les vapeurs sont envoyées au centre de chaque ballon au moyen d'une allonge.

200 g d'acide citrique technique sont chauffés à feu nu jusqu'à fusion; on augmente alors le chauffage très rapidement à l'aide d'un bon bec Mecker et termine la distillation en 10 à 12 minutes; le distillat constitué d'eau et d'anhydride itaconique est placé dans une ampoule à décantation; on sépare l'anhydride en couche inférieure et on pèse : 45 g (40% de la quantité théorique). Il reste dans le ballon un important résidu goudronneux.

b) Préparation de l'anhydride citraconique :



I75 g d'anhydride itaconique sont distillés rapidement sous pression ordinaire dans un ballon de Vigreux de 500 cm^3 : il passe au-dessous de 208°C une fraction pesant 52 g; redistillée elle fournit 4I g passant entre 2I0 - 2I4°C et qu'on joint à la seconde fraction, pesant 90 g, ayant passé entre 208 et 2I4°C.

Au total, I3I g de liquide faiblement jaune, assurant un rendement d'isomérisation de 75 %.

c) Préparation de l'acide méthylsuccinique :

On place 57 g d'anhydride citraconique en solution dans 200 cm^3 de soude à 20% avec 9 g de nickel Raney, dans une fiole à hydrogéner d'un litre; la solution franchement alcaline à la phénolphtaléine, chauffée vers 55-60°C, absorbe l'hydrogène avec une vitesse de 2 litres par heure environ. Le rendement est presque quantitatif : 11 l d'hydrogène - volume ramené à 0° sous 760 mm -

L'acide méthylsuccinique isolé, présente F : I07 - I08°C au lieu de 111°C; il n'y a pas lieu de le recristalliser pour l'étape suivante.

d) Anhydride méthylsuccinique

500 g de chlorure d'acétyle fraîchement distillé (E 760 : 49-5I°) sont versés d'un coup, sur 220 g d'acide méthylsuccinique, contenu dans un ballon de 1000, surmonté d'un réfrigérant en relation avec un piège à acide chlorhydrique. La réaction qui démarre aussitôt reste tumultueuse pendant 15 minutes, puis on doit chauffer 30 minutes sur une petite flamme avant de noter une solubilisation complète.

Après évaporation du CH_3COCl et de l'acide acétique sous vide partiel, on recueille I36 g d'une fraction passant en palier à I25 - I26° sous 16 mm.

Rendement : 60%.

II - MODES OPERATOIRES GENERAUX UTILISES dans les CONDENSATIONS

Dans les quatre condensations étudiées, nous avons, à chaque fois, effectué un certain nombre d'essais pour apprécier l'influence des différents facteurs de la réaction; nous rangerons dans un tableau les différents résultats donnés par ces essais, nous les ferons suivre d'un commentaire plus ou moins important et nous exposerons le mode opératoire retenu en décrivant le détail d'une manipulation :

A - Condensation allylacétate d'éthyle - naphtalène

I°) dans le nitrobenzène

a) résultats expérimentaux : Cf tableau ci-après

b) étude des facteurs de la réaction :

- temps de réaction :

Il est connu que le nitrobenzène (5I) freine les réactions en présence de chlorure d'aluminium, car il complexe ce dernier qui passe en solution; entre la mise en réaction et l'hydrolyse, on attend, en général, 24 heures, à température de la salle.

- température :

On refroidit autour de 0°, quand on fait l'acylation du naphtalène en milieu nitrobenzénique, pour éviter la formation de résines et de produits rougeâtres aux dépens des réactifs (5I).

Pour notre part, l'obtention d'un rendement satisfaisant est la condition d'un chauffage d'environ 8 à 10 heures autour de 40°, la température du milieu réactionnel étant toutefois gardée au-dessous de 20° pendant l'addition graduelle du catalyseur.

TABLEAU des CONDENSATIONS de l'ALLYLACETATE d'ETHYLE avec le NAPHTALENE en MILIEU NITROBENZENIQUE

Réactifs en moles				Durées et températures : a) addition du catalyseur b) agitation continuée	Rendts.
Ester	$C_{10}H_8$	$AlCl_3$	$C_6H_5NO_2$		
I	I	I,5	5	a) 1 H. vers 0°; b) 20 H. à temp. de la salle	7%
I	I	I,5	5	a) 1 H. vers 40°; b) - d° -	I5%
I	2,5	I,5	5	a) - d° - ; b) - d° -	32%
I	5	I,5	I2	a) - d° - ; b) - d° -	I2%
I	3	I,5	6	a) - d° -; b) 8 H. vers 40° & I nuit à temp. de la salle	36%
I	3	2	6	a) - d° -; b) - d° -	28%
I	3	I,9	7,3	a) - d° -; b) - d° -	37%
I	3	I,8	7,6	a) - d° -; b) - d° -	43%
I	3	I,8	6,6	a) addit. de l'ester: 1 H. à 20°; b) - d° -	5%
I	3	I,8	6,6	a) 1 H. vers 40°; b) - d° -	45%
I	3	I,8	6,6	a) addition de la solution nitrobenzénique du cata : 1 H. vers 20°; b) - d° -	9%

- concentration des réactifs :

- le naphtalène :

L'arylation d'une double liaison par le benzène se fait dans un excès de cet hydrocarbure qui atteint jusqu'à 4 fois la quantité théorique; nous notons de même une élévation du rendement quand on augmente la quantité de naphtalène mise en réaction.

- rapport des quantités de chlorure d'aluminium et de nitrobenzène :

Toutes choses égales d'ailleurs, un excès de solvant entraîne une baisse du rendement, par suite, probablement de la formation de complexes catalyseur - solvant, beaucoup moins actifs que le catalyseur seul; en revanche, un excès de chlorure d'aluminium favorise nettement la polymérisation de l'éthylénique dont on ne retrouve plus trace à la distillation.

- mode d'addition des réactifs

I.On peut imaginer de former un complexe chlorure d'aluminium - ester en solution nitrobenzénique et d'envoyer le naphtalène, peu à peu, soit solide, soit en solution dans le même solvant,

2.Ajouter l'ester, goutte à goutte, à la solution homogène des autres réactifs

3.Envoyer l'halogénure métallique, par petites portions, dans la solution nitrobenzénique refroidie des autres réactifs.

De ces trois possibilités, la dernière seule conduit à un rendement acceptable; les deux autres donnent beaucoup de produits de queue, à la distillation.

c) Mode opératoire retenu :

Dans un ballon de deux litres à 3 tubulures latérales, pourvu d'agitation mécanique, d'un tube à chlorure de calcium anhydre, d'une gaine thermométrique et d'un dispositif d'addition du catalyseur par petites portions, on place 39 g (1 mole) d'allylacétate d'éthyle, II5 g de naphtalène (3 moles) et 250 g de nitrobenzène (6,6 moles).

Après dissolution, on envoie, peu à peu, sous agitation, 72 g de chlorure d'aluminium pulvérisé (1,8 mole) - durée d'addition : 1 heure - en maintenant la température au-dessous de 20°; le mélange réactionnel noircit peu à peu.

L'agitation est continuée pendant environ 8 heures vers 40° et on laisse une nuit à température de la salle. On hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique concentré - 2 cm3 par g de nitrobenzène - pour avoir une couche supérieure organique, plus aisée à laver; les lavages sont faits à l'eau ordinaire jusqu'à absence de réaction acide au rouge Congo - on ne lave pas davantage, car même, à neutralité, il se forme des émulsions très stables.

Après séchage sur sulfate de sodium anhydre pendant une nuit, l'éther est évaporé, le nitrobenzène et le naphtalène en excès, distillés sous vide de 15 à 20 mm, puis finalement le résidu fournit de 35 à 45%, par rapport à l'allylacétate d'éthyle, de naphtyl-4 pentanoate d'éthyle, à côté d'une quantité non négligeable de résidu visqueux.

L'ester obtenu est un liquide incolore, sans odeur appréciable, passant sous 4 mm entre 171° - 173° et sous 6 mm entre 181 - 183°C.

$C_{17}H_{20}O_2$ I.S. trouvé : 217,2
calculé : 218,7

2°) <u>dans le dichloroéthane</u>

a) <u>résultats expérimentaux</u> : cf. tableau ci-après

b) <u>étude des facteurs de la réaction</u> :

- <u>temps de réaction</u> :

Le catalyseur ne fournissant pas de complexes stables avec le dichloroéthane (38) il est à prévoir que cette réaction évoluera avec une vitesse, sinon plus grande, du moins égale à celle observée avec les hydrocarbures benzéniques (1, 2, 3). Il ne s'écoule, en effet, que 2 heures entre la mise en réaction et l'hydrolyse.

- <u>température</u> :

Le solvant ne freinant pas l'action polymérisante du catalyseur vis à vis de l'oléfine, il y a lieu d'ajouter le catalyseur par petites portions en refroidissant soigneusement entre 5 et 10°.

TABLEAU DES CONDENSATIONS de l'ALLYLACETATE D'ETHYLE avec le NAPHTALENE en MILIEU DICHLOROETHANIQUE

Réactifs en moles			Durées et températures : a) addition du catalyseur b) agitation continuée	Rendts
Ester	$C_{10}H_8$	$AlCl_3$		
I	3	I,8	a) 1 H. entre 10-20° ; b) 1 H.à temp.de la salle	21%
I	3	I,8	a) 1 H. entre 5-10° ; b) 1 H. - d° -	35%
I	3	I,4	a) - d° - ; b) - d° -	53%
I	3	I,25	a) - d° - ; b) - d° -	73%
I	I,5	I,25	a) - d° - ; b) - d° -	55%
I	5	I,25	a) - d° - ; b) - d° -	85%
I	3	I,25	a) ester envoyé goutte à goutte : 1 H.entre 5-10°; b) I H.à temp.de la salle	62%

- concentration des réactifs :

  - le naphtalène :

Là également, un bon rendement est lié à l'utilisation d'un excès de naphtalène; la valeur élevée du rendement obtenu par l'emploi de 5 molécules d'hydrocarbure pour une d'ester, exclut pratiquement l'éventualité d'une polyalcoylation du noyau aromatique.

  - chlorure d'aluminium :

On se tiendra à l'emploi de 1,25 molécule de catalyseur par molécule d'ester pour ne pas former de résines aux dépens de l'oléfine.

  - dichloro-1-2 éthane :

Utilisé à raison de 4 cm3 par gramme d'hydrocarbure, il ne semble pas intervenir dans les conditions opératoires ci-dessus (52, 53).

- influence du mode d'addition des réactifs :

L'addition du catalyseur par petites portions, s'avère encore le meilleur procédé; si on peut, sans trop de pertes - 63% de rendement au lieu de 72 - 75% - envoyer l'ester goutte à goutte dans le mélange des autres réactifs, il est exclu d'ajouter le naphtalène par suite de la facile polymérisation de l'éthylénique en présence du chlorure d'aluminium.

c) Mode opératoire retenu

Dans un ballon de 2 litres, à quatre ouvertures, pourvu d'agitation mécanique, d'un tube à chlorure de calcium anhydre, d'une gaine thermométrique et d'un dispositif d'addition du catalyseur pulvérisé, par petites portions, on place 52 g d'allylacétate d'éthyle (1 mole), 150 g de naphtalène (3 moles) et 600 cm3 de dichloroéthane; après dissolution, la température étant gardée vers 5-10°, à l'aide d'un bain glacé, on ajoute peu à peu le chlorure d'aluminium (67 g) - durée 1 heure -. Après addition, la couleur du milieu réactionnel va fonçant, passe du jaune paille au rouge vineux, puis en même temps qu'on note une élévation de température très nette, un virage au vert sombre; au bout de 20 minutes, la

température qui s'est élevée à I5-I8°C commence à décroître : on enlève le bain glacé et on laisse revenir à température de la salle en continuant l'agitation pendant 40 minutes.

On hydrolyse alors sur glace et acide chlorhydrique et on lave à l'eau jusqu'à non acidité au rouge Congo; pour ce pH, on note la disparition de la couleur verte et après séchage sur sulfate de sodium anhydre pendant une nuit, on a une solution jaune à reflets fluorescents bleus.

Le dichloroéthane est récupéré à la colonne Hempel entre 84 - 85°C; on distille le résidu sous vide, dans une colonne Vigreux en relation avec un ballon de Wurtz où en recueille le naphtalène n'ayant pas réagi; finalement, on recueille avec un rendement de 72 - 75% par rapport à l'allylacétate d'éthyle, les naphtyl-4 pentanoates d'éthyle, passant sous 4 mm entre I7I - I73°C.

$C_{I7}H_{22}O_2$ I.S. trouvé : 2I7,5
I.S. calculé : 2I8,7

B - Condensation méthylallylacétate d'éthyle - naphtalène

Ce que nous avons vu pour l'allylacétate d'éthyle s'applique sans restrictions, à son homologue méthylé : les rendements obtenus en variant les conditions opératoires sont du même ordre.

Sous 1 mm, le mélange de méthyl-2 naphtyl-4 pentanoates d'éthyle, qui se présente également comme un liquide incolore, passe entre I55 - I57°C.

$C_{I8}H_{22}O_2$ I.S. trouvé : 206,8
calculé : 207,4

C - Condensation allylacétone-naphtalène

Les résultats déjà obtenus avec les esters allylacétiques sont valables pour cette réaction; il semble toutefois que l'allylacétone soit beaucoup plus sensible à l'action polymérisante du chlorure d'aluminium, ce que traduirait notamment la nécessité d'opérer au-dessous de 5°C pendant l'addition du catalyseur.

En effet, si la température du milieu réactionnel est maintenue aux environs de 10°C, le rendement par rapport à l'allylacétone est de 66% à côté d'un résidu, qui se forme si l'on admet, qu'il provient de la polymérisation de la cétone éthylénique, avec un rendement de quelque 20%; pour un milieu réactionnel maintenu entre 3 - 5°, le rendement atteint 80% en naphtyl-5 hexanone-2 pour moins de 10% de résidu; cependant pour une température gardée entre - 5 et - 3° à l'aide d'un bain glace - sel, l'arylation est assurément fort incomplète, puisqu'on récupère 60% de l'allylacétone engagée.

Le produit réactionnel, constitué par les naphtyl-5 hexanones-2 est un liquide incolore à légers reflets bleus fluorescents, passant sous 4 mm entre 167 - 168°.

D. - Condensation méthylallylacétone - naphtalène

Le mode opératoire en milieu dichloroéthanique déjà utilisé, a donné un rendement moins bon qui n'a pu être élevé au-dessus de 48%.

Résultats expérimentaux : cf tableau ci-après

A chaque fois, on a noté un résidu résineux important représentant en poids environ les 2/3 de la fraction cétonique; cette dernière se présente sous forme d'un liquide incolore à légers reflets bleus fluorescents et passant sous 1 mm entre 147° - 150°C et sous 3 mmm entre 162 - 165°C.

TABLEAU des CONDENSATIONS de la METHYLALLYLACETONE avec le NAPHTALENE en MILIEU DICHLOROETHANIQUE

Réactifs en moles			Durées et températures : a) addition du catalyseur b) agitation continuée	Rendts
Ester	$C_{10}H_8$	$AlCl_3$		
I	3	I,25	a) 1 H. entre 2-5°; b) 1 H.à temp.de la salle	42%
I	3	I,4	a) 1 H. entre 5-7°; b) - d° -	41%
I	3	I,4	a) 1 H. entre 7-10°;b) - d° -	36%
I	3	I,5	a) - d° - b) - d° -	48%
I	3	I,5	a) 1 H. entre 4-5°; b)1 H.entre 5-10°, 1 H.à temp.de la salle	40%
I	3	I,4	a) addition du catalyseur, 1 H. entre 7-10°; b) 1 H. à temp.de la salle	27%

III - ETUDE EXPERIMENTALE de l'ISOMERIE NAPHTALENIQUE

A - Condensation allylacétate d'éthyle naphtalène

I°) dans le nitrobenzène :

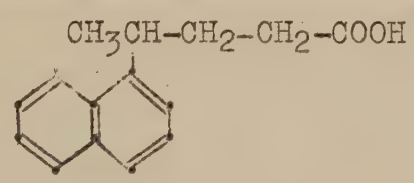
a) Essai de cristallisation fractionnée du mélange des acides α- et β- naphtyl-4 pentanoïques

Rappelons que ce mélange bout à I7I - I73°c sous 4 mm.

I. Saponification des naphtyl-4 pentanoates d'éthyle:

I7 g d'ester (1 mole) sont chauffés à reflux avec 100 cm^3 d'eau et 4,5 g de potasse caustique (1,2 mole) pendant 1 H.30; la fin de l'opération est d'ailleurs indiquée par la disparition des deux couches; après refroidissement, on fait tomber, peu à peu, la solution alcaline dans I5 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré en agitant bien; l'acide qui se sépare, ne cristallisant pas sous l'eau est extrait avec 2 portions de 40 cm^3 de benzène. On sèche sur sulfate de sodium anhydre et on distille après évaporation du benzène, en recueillant entre I97 - 200°c, sous 5 mm, I3,7 g de produit qui abandonné à lui-même cristallise peu à peu; fusion au bain de mercure : 48 - 56°c.

2. Séparation de l'α -naphtyl-4 pentanoïque :



20 g d'acide F : 48 - 56°c sont dissous dans 20 cm^3 de benzène anhydre chaud et on ajoute de l'éther de pétrole (fraction E 740 : 60-70°) jusqu'à formation d'un trouble blanc persistant - soit 90 à 100 cm^3 - On abandonne à température de la salle pendant 48 heures, on recueille une première fraction A qui a cristallisé en adhérant aux

parois du récipient, pesant 15,6 g et fondant au bain de mercure à 73 - 75°c, celle-ci recristallisée dans un mélange de 15 cm^3 de benzène sec et de 60 cm^3 d'éther de pétrole 60 - 70°c, cède 13 g , F : 77-8°c (fraction B); après évaporation du filtrat, on récupère 2,2 g fondant à 57 - 64°c (fraction C).

On réduit le volume du premier filtrat de moitié et on obtient 3,1 g, F : 50 - 60°c (fraction D); après évaporation complète du filtrat, on a encore un peu de résidu visqueux légèrement coloré.

On réunit C et D qu'on dissout dans le même mélange solvant - 1 cm^3 de benzène et 4 cm^3 d'éther de pétrole par g d'acide - : on retrouve le point de fusion étalé entre 60 - 65°c même après une seconde recristallisation.

En bref, on peut schématiser ces opérations de cristallisation fractionnée de la manière suivante :

A 15,6 g F : 73 - 75°c ⟶ B 13 g F : 77.8°

20 g d'acide F : 48 - 56° ↘ C 2,2 g F : 57-64°

↘ D 3,1 g F : 50 - 60°c

C + D ⟶ 3,5 g F : 60 - 65°c

3. <u>Préparation de l'amide de l'α -naphtyl-4 pentanoïque</u>

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\text{-}CH\ (CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CONH_2$$

5 g acide, F : 77 - 78°c, 10 g de chlorure de thionyle (E 750 : 76,5 - 77 5°) sont mis en présence dans 20 cm^3 de benzène anhydre pendant 1 heure à température de la salle; les solvants sont chassés sous vide , on reprend par 30 cm^3 d'éther anhydre et envoie de l'ammoniac sec provenant d'une solution commerciale chauffée, pendant une vingtaine de minutes, tout en refroidissant dans un bain d'eau glacée; le précipité blanc qui s'est formé, agité avec 50 cm^3 d'eau est laissé pendant une nuit; après passage sur büchner, lavage à l'eau et essorage on met à sécher à l'étuve à 80°; on a finalement 4,4 g de produit sec fondant à 100 - 103°; rendement de précipitation 88%.

On dissout dans 30 cm3 de méthanol chaud, auquel on ajoute 5 cm3 d'eau pour précipiter bien à fond; on passe sur büchner, on essore et on lave avec 5 cm3 d'alcool méthylique; on a finalement 3,2 g de produit sec, F : I03,5 - I04°.

Une dernière recristallisation est opérée en dissolvant ces 3,2 g dans 5 cm3 d'alcool absolu chaud; à froid, l'addition de 30 cm3 d'éther de pétrole permet d'obtenir 2,5 g, fondant à I04 - I05°.

Analyse : $C_{15}H_{17}ON$

	calculé	trouvé
C %	79,25	79,63
H %	7,63	7,66

4. <u>Préparation du sel de S-benzylisothiouronium de l'α -naphtyl-4 pentanoïque</u> :

α-$C_{10}H_7$-$CH(CH_3)$-CH_2-CH_2-COOH, NH=C(NH_2)-S-CH_2-C_6H_5

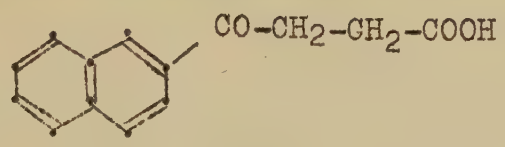
Dans un petit erlen de 50 cm3, on pèse 0,7 g d'acide α -naphtyl-4 pentanoïque. On ajoute 10 cm3 d'eau distillée et on chauffe à 60 - 70° en agitant; on neutralise exactement, en présence de 2 gouttes d'une solution alcoolique de phénol phtaléine à l'aide d'une solution aqueuse de potasse environ N/2; on revient en milieu très faiblement acide par addition de 2 gouttes d'acide chlorhydrique N/2. On verse alors dans cette solution du sel alcalin de l'acide une solution de 2,5 g de chlorure de S-benzylisothiourée dans 10 cm3 d'eau distillée : il y a immédiatement prise en masse et précipitation. On laisse reposer pendant 3 heures, passe sur büchner et lave le précipité à l'eau distillée. Le produit bien essoré est mis à sécher entre double de papier filtre d'abord à température de la salle pendant 2 à 3 heures, puis 1 heure à l'étuve à 70°.

Poids de produit : 1,10 g ; rendement de précipitation : 9I,5%. Après recristallisation dans un mélange benzène (10 cm3), éther de pétrole (40 cm3), on sépare sur verre fritté (porosité n°3) 0,90 g de produit fondant entre I5I - I53°, au bain de mercure.

N.B.- La température notée est le point de fusion instantanée, c'est-à-dire, celui pour lequel les particules de sel, projetées sur le bain ne fondent plus instantanément, quand la colonne mercurielle descend; si on élève progressivement la température du dérivé cristallisé, on note un point de fusion étalé de 20 à 30° inférieur, ne pouvant pas servir de repère constant.

b) Synthèse du β-naphtyl-4 pentanoïque :

I. Préparation du β-naphtyl-4 butanone-4 oïque



On condense l'anhydride succinique sur le naphtalène en suivant le mode opératoire préconisé par ROBINSON et SLATER (23) :

Réactifs :	naphtalène	: 160 g	I,4	môle
	anhydride succinique	: 90 g	I	"
	chlorure d'aluminium	: 220 g	I,83	"
	nitrobenzène	: 600 g	5,4	"

Dans un ballon de 2 litres à quatre ouvertures, pourvu d'agitation mécanique, d'un tube à chlorure de calcium anhydre, d'une gaine thermométrique et d'un dispositif d'addition du catalyseur par petites portions, on introduit le naphtalène, le nitrobenzène et l'anhydride succinique; un bain-marie contenant glace et sel de cuisine, sert de réfrigérant pendant l'addition de l'halogénure métallique, répartie sur 2 heures, de manière à maintenir la température du milieu réactionnel entre 5 - 8°C. Après quoi, on agite encore une heure en laissant revenir le milieu réactionnel à température de la salle : il ne reste alors qu'un peu de chlorure d'aluminium indissous dans le fond du ballon ; on laisse en présence pendant 24 heures.

La liqueur noire est hydrolysée sur glace et acide chlorhydrique sous bonne agitation. Après 3 heures de repos à température de la salle, on passe sur büchner : le précipité, gris verdâtre, volumineux est essoré puis soigneusement lavé à l'acide chlorhydrique dilué : c'est du β-naphtyl-4 butanone-4 oïque à côté d'un peu de l'isomère α, que l'on soumet à un entraînement à la vapeur d'eau pour le débarrasser

du nitrobenzène et du naphtalène résiduels. On le met ensuite en suspension dans une solution de carbonate de soude, chauffé à reflux et ajoute du carbonate de soude jusqu'à alcalinité à la phénolphtaléine : un insoluble assez peu important est séparé sur büchner; on reçoit le filtrat sous bonne agitation dans 250 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. L'acide, d'un jaune crême, qui précipite et cristallise rapidement est passé sur büchner et soigneusement lavé à l'eau jusqu'à neutralité au rouge de tournesol.

On sèche à l'étuve à 100°, entre double de papier filtre pendant 3 heures, pour obtenir finalement 101 g produit sec, F : 145 - 150°. On met en solution, à chaud dans 350 cm^3 de méthanol; par refroidissement, il y a prise en masse et après passage sur büchner, on obtient 72 g acide F : 168 - 169° au bain de mercure - on donne F : 170 - 171° dans la littérature pour le β -naphtyl-4 butanone-4 oïque (25). Ce produit est suffisamment pur pour la suite des réactions.

Les filtrats alcoolique et nitrobenzénique renferment l'isomère α -naphtyl-4 butanone-4 oïque, qu'on purifie en passant par son ester méthylique; après recristallisation dans le méthanol on a finalement 94 g de produit blanc, légèrement crême, fondant à 124 - 126° au lieu de 131° indiqué dans la littérature (25).

Au total, le rendement en produits pratiquement purs par rapport à l'anhydride succinique, s'élève à 80%.

2. <u>Préparation du β-naphtyl-4 butanone-4 oate de méthyle</u> :

$$\beta\ C_{10}H_7-CO-CH_2-CH_2-COOCH_3$$

On suit le mode opératoire décrit par KLOETZEL (54) pour l'estérification de l'acide β-benzoyl propionique.

On chauffe à reflux pendant 5 heures une solution de 54 g de β -naphtyl-4 butanone-4 oïque dans 250 cm^3 de méthanol additionné de 12 cm^3 d'acide sulfurique concentré. La plus grande partie de l'alcool en excès est distillée et le résidu repris par 300 cm^3 d'eau est extrait à l'éther et au benzène. La solution éthérobenzénique est lavée avec 3 fois 50 cm^3 d'une solution saturée de bicarbonate de sodium; cette solution alcaline acidifiée par l'acide chlorhydrique laisse déposer 1,7 g d'acide non estérifié.

Après séchage sur sulfate de sodium anhydre pendant une nuit et filtration, les solvants sont évaporés sous vide. Le résidu se solidifie par refroidissement en cristaux légèrement colorés en crême.

poids : 54,5 g d'où un rendement de 95%
F : 73 - 74° pour F : 74° trouvé dans la littérature (23).

On recristallise l'ester dans un mélange de 50 cm3 de benzène et 250 cm3 de pétrole (60 - 70°). On obtient au bout de 24 heures, à la glacière à 8°, 46,5 g de produit bien blanc, fondant à 74°.

3. Préparation du (β -naphtyl)-4 pentène-3 oïque :

$$\beta\ C_{10}H_7-C(CH_3)=CH-CH_2-COOH$$

Il est obtenu directement par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le β-naphtyl-4 butanone-4 oate de méthyle.

On prépare une solution éthérée d'iodure de méthyl magnésium à partir de 8,3 g de magnésium, 56 g d'iodure de méthyl et 150 cm3 d'éther anhydre séché sur sodium.

Le réactif magnésien est ajouté, goutte à goutte, sous agitation à une solution de 48 g d'ester dans 200 cm3 de benzène également séché sur sodium; on maintient le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée pendant la durée de l'addition, 30 à 40 mn, puis on laisse revenir à température ordinaire, tout en continuant l'agitation; on chauffe alors, à reflux (50 - 60°C) pendant 1 H.30 : le précipité blanc qui s'était formé se disperse bientôt et une solution homogène est obtenue.

Dans le ballon refroidi, on ajoute 150 cm3 d'eau et 40 cm3 d'acide sulfurique avec un peu de glace: l'hydrolyse se fait lentement et la partie organique se colore en rouge; on lave à l'eau et on extrait à l'aide de 5 fois 100 cm3 de solution de carbonate de sodium à 10% : la couche organique se décolore partiellement tandis que la solution alcaline jaunit. On verse celle-ci sous agitation dans 150 cm3 d'acide chlorhydrique concentré : il précipite un produit blanc qui est séparé sur büchner. Après dissolution à chaud dans 50 cm3 de méthanol et 12 heures à la glacière, on sépare sur büchner : 25,4 g d'acide fondant à 117 - 125°.

$C_{15}H_{14}O_2$ Poids moléculaire déterminé par acidimétrie : 225

" " calculé : 226

4. Préparation du β-naphtyl-4 pentanoïque

$$\beta\text{-}C_{10}H_7\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

22,6 g d'acide ci-dessus en solution aqueuse potassique à 5%, nettement alcaline à la phénolphtaléine, sont hydrogénés vers 35-40°C sur 10 g de nickel Raney. L'absorption d'hydrogène assez rapide, est complète au bout d'une demi-heure : le volume d'hydrogène absorbé (ramené à 0°,760 mm de mercure) est de 2,2 l, ce qui indique bien un rendement quantitatif.

Le nickel Raney est lavé à l'eau, légèrement alcalinisée par décantation. Après acidification et extraction avec 3 fois 50 cm³ de benzène, on sèche sur sulfate de sodium anhydre et filtre. On évapore le solvant et on reprend par 20 cm³ de benzène sec et 80 cm³ d'éther de pétrole : la cristallisation qui s'amorce rapidement permet de recueillir après 24 heures à température de la salle, 19,5 g de produit bien blanc, fondant au point indiqué par la littérature (24) F : 70,5 - 71°.

C'est bien l'acide β-naphtyl-4 pentanoïque; nous en formons 2 dérivés cristallisés :

- amide du β-naphtyl-4 pentanoïque :

$$\beta\text{-}C_{10}H_7\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CONH_2$$

Au départ de 3 g d'acide et après recristallisation de l'amide dans 20 cm³ de méthanol et 5 cm3 d'eau, on obtient 2,6 g de produit fondant entre 106 - 108°; une seconde recristallisation dans 10 cm3 d'éthanol absolu et 20 cm³ d'éther de pétrole, donne finalement 2 g, F : 114 - 115°.

$C_{15}H_{17}ON$	calculé :	trouvé :
C%	79,25	78,92
H%	7,63	7,52

- sel de S-benzylisothiouronium :

β-$C_{10}H_7$-$CH(CH_3)$-CH_2-CH_2-$COOH$, HI=$C(NH_2)$-S-CH_2-C_6H_5

0,7 g d'acid donne 1,15 g (rendement de précipitation : 95%) de produ fondant à 188 - 190°, au bain de mercure, la purif faite par ébullition de 10 minutes dans 80 cm3 de benzène sec permet de séparer sur verre fritté 1,05 g de produit bien blanc, F : 193 - 194°, rendement de purification : 91,5%.

c) Analyse au moyen des sels de S-benzylisothiouronium:

I. Comparaison des solubilités des sels de S-benzylisothiouronium des acides α- et β-naphtyl-4 pentanoïques :

a) α-naphtyl-4 pentanoïque :

- 0,1 g de dérivé α est soluble par simple tièdissement dans 10 cm3 de benzène sec; 5 cm3 de ce solvant ne suffisent pas à tout dissoudre.

Le rendement de précipitation, après 12 heures à la glacière est d'environ 70% si on maintient l'ébullition pendant 10 minutes et 30 - 40% si celle-ci dure 1 heure.

- 0,1 g de ce sel est soluble à froid dans 1 cm3 de méthanol.

b) β-naphtyl-4 pentanoïque :

- 0,1 g de dérivé β est insoluble dans 10 cm3 de benzène chaud; à froid, il n'y a pas d'indice notable de cristallisation.

- 0,1 g de ce sel, laisse un dépôt insoluble, même à chaud dans 2 cm3 de méthanol; on observe toutefois, dans ce dernier cas, une cristallisation dans la partie limpide de la solution par retour à température de la salle.

Dans ces 2 solvants, le rendement de recristallisation ou du moins de purification puisqu'il n'y a pas solubilisation complète, est voisin de 90%; avec le méthanol, le point de fusion est moins net et s'étend entre 188 - 191°.

Conclusion : les différences de solubilités des 2 sels sont très nettes et permettent leur séparation dans des conditions privilégiées.

2. Analyse de l'acide brut, obtenu par réaction dans le nitrobenzène, au moyen des sels de S-benzylisothiouronium :

0,7 g d'acide, F : 48 - 55° conduit à 1,I5 g de produit sec, fondant à 165 - I70°; on reprend cette quantité par 80 cm3 de benzène sec et on porte à l'ébullition pendant 10 minutes; il reste du produit indissous qu'on passe immédiatement sur verre fritté, en aspirant à l'aide d'une bonne trompe à eau. Le produit bien essoré et séché, pèse 0,27 g et fond entre I87 - I90°. Purifié par ébullition dans 50 cm3 de benzène chaud, il présente un point de fusion plus net de I93-4°, poids 0,22 g.

En tenant compte des rendements de précipitation et de recristallisation, on peut calculer la proportion de l'isomère β dans le mélange :

$$\frac{0,27 \times 228 \times 100}{394 \times 0,7 \times 95 \times 90} = 26\%$$

Nous retiendrons cette valeur sans y attacher une précision supérieure à 10% en plus ou en moins, par suite des erreurs introduites par les pesées, la manipulation et le principe de la méthode; nous adoptons comme teneur du mélange en l'isomère α , le complément à 100, de celle du β-naphtyl-4 pentanoïque, car il est possible de procéder à une séparation de ces deux acides, avec un excellent rendement à l'aide de leurs sels de S-benzylisothiouronium.

3. Séparation des acides α- et β-naphtyl-4 pentanoïques, au moyen de leurs sels de S-benzylisothiouronium :

- préparation du dérivé de S-benzylisothiouronium

50 g d'acide de diverses provenances, à points de fusion, compris entre 55 et 70° ont été placés dans un ballon de 2 litres avec 400 cm3 d'eau, chauffés à 70 - 80° et neutralisés progressivement à l'aide de 250 cm3 de solution sodique, environ normale, en présence de phénolphtaléine; on revient en milieu acide par addition de 2 cm3 d'acide chlorhydrique concentré.

I50 g de chlorure de S-benzylisothiourée, mis en solution dans 400 cm3 d'eau tiède sont ajoutés à la solution alcaline de l'acide : il se forme un précipité blanc et bientôt il y a prise en masse. Après repos de 3 heures, on passe sur büchner, lave à l'eau, essore et sèche entre feuilles de papier filtre pendant 24 heures pour donner 84 g de produit sec - théorie : 86 g - fondant en bain de mercure entre I67 - I73°.

- expérimentation préalable sur 5 g de produit

Ils sont agités à froid, avec 35 cm3 de méthanol pendant 10 à 15 minutes; on sépare par filtration 2,7 g, F : I8I - I84°. Une deuxième trituration avec 30 cm3 d'alcool méthylique, donne 2,2 g, fondant à I89 - I9I°.

- traitement de l'ensemble

On reprend les 79 g résiduels par 350 cm3 de méthanol : après trituration pendant 15 minutes, on sépare 59 g de produit, F : I77 - I80°; une nouvelle trituration à froid, pendant 10 minutes dans 200 cm3 d'alcool méthylique, donne de la même manière, 50 g de produit fondant à I88 - I90°.

Le produit est suffisamment pur, pour être repris par 200 cm3 d'eau et 60 cm3 d'acide chlorhydrique concentré; L'ensemble est chauffé à ébullition pendant 10 minutes puis extrait avec 3 fois 100 cm3 de benzène; après traitements habituels, la distillation sous 3,5 mm livre 26 g de produit passant entre I94 - I97°; mis en solution à chaud, dans 20 cm3 de benzène et 100 cm3 d'éther de pétrole, il précipite au bout de 24 heures à la glacière, 23,5 g fondant au point F : 70,5 - 7I°.

Le filtrat alcoolique est évaporé aussi complètement que possible et le résidu traité comme ci-dessus; la distillation donne finalement 20,4 g, passant entre I97 - 200° sous 4 mm; par recristallisation dans un mélange éther de pétrole - benzène, on sépare I7,4 g, fondant à 77 - 78°, d'acide α-naphtyl-4 pentanoïque.

Rendement de séparation : 86%.

Le mélange des deux esters distille à I7I - I73° sous 4 mm.

2°) dans le dichloroéthane

a) Essai de cristallisation fractionnée des acides α- et β-naphtyl-4 pentanoïques dans un mélange benzène - éther de pétrole

On suit le mode opératoire déjà vu pour l'acide brut provenant de la condensation menée dans le nitrobenzène; on peut représenter schématiquement ces résultats :

A : 24,5 g F : 66.73° ----> B : I6,2 g F : 77.78°

30 g F : 42-50 ↗ ↘ C : 7,3 g F : 55.6I°

D : 3,5 g F : 50.60°

un peu de résidu visqueux

C + D ----> 9,1 g F : 50.65

Rendement de séparation de l'α-naphtyl-4 pentanoïque, F : 77 - 78°, 54%; pour l'acide provenant de la réaction dans le nitrobenzène, ce rendement était plus élevé : 65%.

b) Analyse de l'acide obtenu par condensation dans le dichloroéthane au moyen de son sel de S-benzylisothiouronium :

On prépare 0,95 g de sel de S-benzylisothiouronium, au départ de 0,65 g d'acide brut et fondant au bain de mercure entre 60 - 65°.

Par la méthode déjà vue, on sépare 0,34 g présentant F : I86 - I89°, puis après recristallisation, 0,30 g fondant à I93 - I94°, ce qui donne pour proportion de l'acide β-naphtyl-4 pentanoïque dans le mélange :

$$\frac{0,34 \times 228 \times 100}{394 \times 0,65 \times 90 \times 95} = 35,4\%$$

Un second essai donne 34,7% (poids de sel : 0,33g)

Conclusion : Nous retiendrons que la condensation du naphtalène et de l'allylacétate d'éthyle donne un mélange des deux esters dont la saponification conduit à un mélange des deux acides :

proportion de l'α-naphtyl-4 pentanoïque : 65%
proportion du β-naphtyl-4 pentanoïque : 35%

B - Condensation méthylallylacétate d'éthyle - naphtalène en milieu dichloroéthanique :

Le mélange des deux esters distille à I55 - I57° sous 1 mm :

a) Saponification des méthyl-2 naphtyl-4 pentanoates d'éthyle

Réactifs :	ester	: 246 g	1 mole
	potasse en pastilles	: 62 g	I,2 mole
	eau	: 900 cm3	
	agent mouillant	: 2 g	

Par chauffage de 3 heures, à reflux, on note enfin la disparition des 2 couches; après traitements habituels, on passe à la distillation sous vide.

Sous 4 mm, le liquide visqueux qu'est l'acide, sur le point d'entrer en ébullition, émet des fumées blanches qui abaissent le vide à 7 mm et il semble impossible de distiller l'acide si on veut éviter sa décomposition; en revanche, la distillation s'effectue normalement sous un vide de 0,5 mm et on recueille 204 g de produit visqueux faiblement jaune passant entre I86 - I90°.

Ce produit ne cristallise pas, laissé à lui-même, ou repris par un solvant (benzène - éther de pétrole).

b) Formation de dérivés cristallisés de méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïque :

-- préparation de l'amide :

Réactifs : 5,7 g acide ci-dessus
I5 cm3 chlorure de thionyle
40 cm3 benzène anhydre

La cristallisation de l'amide se fait lentement et le produit reste quelque peu visqueux; on extrait au benzène après avoir repris par l'eau; l'extrait benzénique est séché sur carbonate de potassium et filtré; après évaporation du solvant, on reprend par le mélange chaud de 5 cm3 de benzène et 20 cm3 d'éther de pétrole : par retour à température ordinaire, il y a précipitation d'une huile, qui passe

en solution, après addition de 2 cm^3 d'alcool absolu; au bout de 24 heures, on sépare 3,2 g fondant à 104 - I07°.

Essais de solubilité :

- 1 g dissous dans 5 cm^3 de méthanol et 1 cm^3 d'eau précipite après 12 heures à température de la salle, 0,45 g, F : I07 - I08°.

- 1 g dissous dans un mélange de 2 cm^3 d'alcool absolu et 10 cm^3 d'éther de pétrole, donne après 12 heures à température de la salle, 0,6 g, F : I08 - I09°.

- préparation du sel de S-benzylisothiouronium:

1 g de produit brut donne finalement 1,55 g de sel fondant entre 124 - I27°; rendement de précipitation : 92%.

Essais de solubilité :

- 0,1 g, mis en solution à chaud, dans un mélange de 2 cm^3 de benzène et 1 cm^3 d'éther de pétrole; on laisse 3 heures à température de la salle et on passe sur büchner pour obtenir finalement 0,6 g, F : I33 - I35°.

- 0,2 g agité avec 1 cm^3 de méthanol laisse un résidu très faible, fondant entre 130- I35°.

- 1 g est agité à froid, avec 10 cm^3 de benzène; par passage sur verre fritté, on récupère 0,80 g de produit : il est donc plus soluble dans le benzène froid.

Cette quantité laisse un insoluble dans 2 cm^3 d'alcool absolu froid, mais se dissout entièrement par addition de 5 cm^3 de benzène; au bout d'une nuit à la glacière, on sépare 0,1 g fondant à I40 - I43°.

c) Synthèse du méthyl-2 (β -naphtyl)-4 pentanoïque :

- préparation du méthyl-2 (β -naphtyl)-4 butanone-4 oïque :

$$\beta\, C_{10}H_7-CO-CH_2-CH(CH_3)-COOH$$

On condense l'anhydride méthylsuccinique avec le naphtalène en solution nitrobenzénique d'après le mode opératoire qui nous a servi pour l'anhydride succinique.

Réactifs :	anhydride méthylsuccinique	: 170 g	1 mole
	naphtalène	: 175 g	1,4 "
	chlorure d'aluminium	: 215 g	1,8 "
	nitrobenzène	: 610 g	5,5 "

Le produit recueilli sur büchner donne 50 g de produit sec qui présente un point de fusion de 164 - 165° (littérature donne F : 166°) : c'est du méthyl-2 (β-naphtyl)4 butanone-4 oïque, pratiquement pur. Ce qui assure un rendement de 21,4% en l'isomère β-naphtalénique, soit environ la moitié de celui noté avec le naphtalène et l'anhydride succinique. En fait, il est possible d'extraire du filtrat une autre petite quantité de l'isomère β, pesant 4,7 g, après deux recristallisations successives dans le méthanol chaud, d'où un rendement global de 23,5%.

- <u>préparation du méthyl-2 (β-naphtyl)-4 butanone-4 oate de méthyle</u> :

$$\beta\text{-}C_{10}H_7\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOCH_3$$

L'estérification par le méthanol, selon la méthode déjà décrite, donne 50 g d'ester, se présentant en cristaux légèrement crême, F : 73 - 74° - la littérature (32) donne F : 74° - Rendement:81,5%.

- <u>préparation du méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentène-3 oïque</u> :

$$\beta\text{-}C_{10}H_7\text{-}C(CH_3)=CH\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH$$

Il est donné directement par l'action de l'iodure de méthyl magnésium en solution éthérée sur l'ester cétonique ci-dessus en solution benzénique.

Réactifs :	ester cétonique	: 25,6 g	0,1 mole
	magnésium	: 5 g	0,2 "
	iodure de méthyle	: 35 g	0,24 "
	éther anhydre	: 60 cm³	
	benzène anhydre	: 160 cm³	

La méthode, déjà citée, nous permet d'obtenir 12 g de produit blanc, commençant à fondre dès 65°; une recristallisation dans l'éther de pétrole, à raison de 10 cm³ par g d'acide, n'élève ce début de fusion qu'à 75°.

$C_{16}H_{16}O_2$ - Masse moléculaire déterminée par titrimétrie: 252,4
" " calculée : 254

- préparation du méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque :

β-$C_{10}H_7$-$CH(CH_3)$-CH_2-$CH(CH_3)$-COOH

Il est obtenu par hydrogénation, de l'acide éthylénique ci-dessus, sur nickel Raney.

Réactifs :	II,5 g	acide	I mole
	3 g	potasse en pastilles	I,3 "
	I50 cm3	eau ordinaire	
	8 g	nickel Raney	

L'hydrogénation menée à température de la salle est pratiquement complète (volume absorbé : 0,95 l, ramené à 0°, 760 mm) au bout d'une heure; on obtient finalement 11 g d'un produit huileux qui ne cristallise pas, abandonné à lui-même, ou repris par un solvant.

Préparation des dérivés cristallisés de cet acide :

- préparation de l'amide :

β-$C_{10}H_7$-$CH(CH_3)$-CH_2-$CH(CH_3)$-$CONH_2$

Réactifs :	3 g	acide méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque
	I0 cm3	de chlorure de thionyle
	I5 cm3	de benzène anhydre
	50 cm3	d'éther sec

On recueille après une première recristallisation dans 25 cm3 de méthanol et 5 cm3 d'eau, 2,4 g, F : I36 - I38°; après une seconde recristallisation dans 8 cm3 d'éthanol absolu et 20 cm3 d'éther de pétrole, I,8 g, F : I42°.

$C_{16}H_{19}ON$		calculé :	trouvé :
	C%	9I,83	9I,46
	H%	8,I6	8,I0

- préparation du sel de S-benzylisothiouronium :

β $C_{10}H_7-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-COOH,NH=C(NH_2)S.CH_2-C_6H_5$

- I,25 g sont exactement neutralisés à l'aide de 10,2 cm_3 de liqueur sodique N (facteur : 1,02); on en déduit une valeur de la masse moléculaire de l'acide : 240,3
" " calculée : 242.

Après les opérations habituelles, on sépare 2,1 g de sel de S-benzylisothiouronium, fondant entre I4I - I45°; rendement de précipitation : 92%. On dissout, à chaud, 0,1 g dans un mélange de 2 cm_3 de benzène et 15 cm_3 d'éther de pétrole, à la température de la salle, il précipite au bout de 12 heures, 0,06 g fondant à I5I - I53°, au bain de mercure.

- essais de solubilités dans les solvants usuels :

0,I g est facilement soluble à froid dans 1 cm_3 de méthanol et se dissout par simple tièdissement dans 5 cm_3 de benzène, ces propriétés de solubilité sont tout à fait comparables à celles de l'α-naphtyl-4 pentanoïque, qui lui aussi ne se prête pas, avec un bon rendement à la recristallisation dans le benzène chaud.

d) Essais de synthèse du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentanoïque :

I°) Au départ du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 butanone-4 oïque :

α-$C_{10}H_7-CO-CH_2-CH(CH_3)-COOH$

Dans la littérature (25), on indique, pour cet acide : F : I23 - I24°; la condensation (II) qui conduit théoriquement à cet acide, n'a fourni qu'un second jet pesant 130 g et fondant entre 87 - 92°; ce qui assure un rendement global de 78%, par rapport à l'anhydride méthylsuccinique.

- essai de séparation du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 butanone-4 oïque au départ de ce second jet :

On prépare 118 g d'ester méthylique, au départ des I30 g d'acide ci-dessus, par chauffage à reflux, pendant 5 heures, de 400 cm_3 de méthanol et 20 cm_3 d'acide sulfurique, passant sous 2,5 mm entre I83 - I86°.

La saponification de cet ester conduit à 105 g d'acide fondant entre 98 - 100°.

Après dissolution dans 300 cm3 d'alcool méthylique chaud et attente de 24 heures à température de la salle, on sépare 70 g présentant F : II5 - II7°.

Ces 70 g repris par 200 cm3 d'alcool méthylique chaud précipitent au bout de 48 heures à la glacière, 68 g, F : II5 - II7°.

Cet acide se révèlant donc très peu soluble dans ces conditions, on reprend, à nouveau, par 200 cm3 de solvant et on sépare au bout de 24 heures à température de la salle, 24,1 g fondant à II9 - I2I°; une quatrième recristallisation dans 75 cm3 de méthanol chaud donne 7,8 g, F : I28 - I40° et finalement au départ de 30 cm3 de ce même solvant à chaud, 4,7 g fondant à I65 - I66° : c'est le méthyl-2 (β-naphtyl)-4 butanone-4 oïque.

En conclusion, cela montre que le second jet renfermait encore de l'isomère β, à côté sans doute d'une petite proportion des méthyl-2 naphtyl-4 butanone-4 oïques, d'où la difficulté pour obtenir le point de fusion correct.

- <u>préparation de méthyl-2 (α-naphtyl)-4 butanone-4 oate de méthyle : F : 42 - 43°</u>

Les différents filtrats sont rassemblés et mis à refluer en présence de la quantité convenable d'acide sulfurique concentré pour conduire à l'ester méthylique; on obtient finalement 100 g de produit qui sont mis en solution dans 150 cm3 de méthanol. Après une nuit à la glacière à -10°, on sépare 60 g, livrant par saponification sur un petit essai un acide F : II5 - II7°.

Par recristallisation dans 80 cm3 de méthanol, on obtient dans les mêmes conditions 5I g d'ester : la saponification sur un petit essai fournit un peu d'acide, F : II7 - II8°.

Une deuxième recristallisation donne 45 g d'ester F : 42 - 43°, correspondant à un acide, F : II8°, on peut admettre que l'ester est suffisamment riche en méthyl-2 (α-naphtyl)-4 butanone-4 oate de méthyle pour la suite des réactions.

- essai de préparation du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentène-3 oïque

α-$C_{10}H_7$-$C(CH_3)$=CH-CH(CH_3)-COOH

On tente la condensation de l'iodure de méthylmagnésium en solution éthérée avec l'ester ci-dessus en solution benzénique.

Réactifs :	26 g	ester, F : 42 - 43°	0,1 mole
	4,7 g	magnésium	0,2 "
	40 g	iodure de méthyle	
	70 cm_3	éther anhydre	
	190 cm_3	benzène anhydre	

L'extraction par une solution de carbonate de soude à 10%, du complexe réactionnel, après hydrolyse, ne fournit que 3,5 g de produit visqueux, ne cristallisant pas.

La partie organique débarrassée des solvants est distillée sous vide de 4 mm; on recueille 6,3 g d'une fraction passant entre 155 - 165° puis 2,3 g passant entre 165 - 180° et finalement 5,4 g d'une fraction recueillie entre 180 - 195° qui cristallise peu à peu et où on peut caractériser l'ester de départ par son point de fusion.

Nous avons déterminé l'indice de saponification de la première fraction en pensant qu'elle pouvait correspondre à l'ester méthylique du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentène-3 oïque : α $C_{10}H_7$-CH(CH_3)=CH-CH(CH_3)-COOCH_3); la valeur trouvée n'est que le tiers de la valeur calculée.

2°) Au départ de l'α-méthyllévulate d'éthyle

CH_3-CO-CH_2-CH(CH_3)-COOC_2H_5

- préparation du bromure d'α-naphtylmagnésium, selon le mode opératoire de synthèses organiques (55) :

Le magnésien est formé à partir de 8,5 g de magnésium, 72,5 g d'α-bromonaphtalène dans 200 cm_3 d'éther anhydre; on ajoute ensuite 150 cm_3 de benzène sec pour garder un milieu fluide.

- <u>essai de préparation du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentène-3 oïque</u> :

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\text{-}C(CH_3)=CH\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH$$

On tente la condensation de la solution éther - benzénique du bromure d'α-naphtylmagnésium ci-dessus avec la solution éthérée anhydre (100 cm_3) de 53 g d'α-méthyl-lévulate d'éthyle (E I7 = 94 - 95°).

On envoie goutte à goutte, le magnésien dans l'ester refroidi autour de 0°, durée d'addition : 2 H.30. Au bout de 2 heures, un produit pâteux se forme qui rend l'agitation difficile. Par chauffage à reflux, cette prise en masse augmente de proportions et bientôt l'agitateur est bloqué. Le reflux est arrêté au bout d'une heure et demie et on laisse l'ensemble à lui-même, pendant une nuit.

L'hydrolyse se fait lentement au moyen d'acide sulfurique et de glace; à la surface de séparation des 2 couches, il se rassemble une quantité importante de mousse blanchâtre, insoluble dans l'acide sulfurique et dans la soude; en revanche, elle cristallise aisément dans l'alcool : le point de fusion compris entre I48 - I53°, correspond sensiblement à celui de l'α α'dinaphtyle - F : I53 - I55° dans la littérature (Beilstein) - poids : 7,5 g.

La solution organique est extraite avec 5 fois 100 cm_3 de carbonate de sodium à 10%; la solution alcaline acidifiée ne précipite que très peu de produit huileux et après extraction au benzène, séchage sur sulfate de sodium, évaporation du solvant, on a un résidu rougeâtre, pesant: 3,6g.

On évapore l'éther et le benzène pour recueillir un résidu pesant 35,4 g; il est chauffé à reflux pendant 3 heures avec 100 cm_3 de potasse (N) en solution alcoolique. Après évaporation de la majeure partie de l'alcool, on reprend par l'eau et on extrait avec 2 fois 50 cm_3 de benzène.

La solution aqueuse, par addition de 20 cm_3 d'acide chlorhydrique, ne permet de séparer que 4 - 5 g de produit coloré visqueux tandis que l'extrait benzénique renferme principalement des produits dinaphtylés.

Les fractions acides recueillis mises à hydrogéner n'absorbent que le quart environ du volume théorique d'hydrogène.

Conclusion : - La réaction assurément incomplète conduit à une forte proportion de produits dinaphtylés.

C - Condensation allylacétone - naphtalène en solution dichloroéthanique :

Le mélange des deux cétones isomères bout à 167 - 168° sous 4 mm.

I°) Oxydation hypochloreuse de la cétone de condensation :

Par action de l'hypochlorite de sodium, on transforme les α- et β-naphtyl-5 hexanones-2 constituant la cétone de condensation en α- et β-naphtyl-4 pentanoïques, que l'on sait caractériser et doser.

$$C_{10}H_7\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CO.CH_3+3ClONa \longrightarrow C_{10}H_7\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2CH_2COONa+CHCl_3+2NaOH$$

On agite pendant 40 heures, à température de la salle dans un flacon de 2 litres, 50 g de naphtyl-5 hexanone-2, 900 cm_3 d'extrait de Javel, titrant 33 degrés chlorométriques (6 fois la quantité théorique) et 30 cm_3 de lessive de soude concentrée.

L'excès d'hypochlorite de sodium est détruit à l'aide de 200 cm_3 de solution de bisulfite de soude à 36% (réaction suivie au papier iodoamidonné), la réaction du milieu est alors acide à la phénolphtaléine. On neutralise avec 10 cm_3 de soude et on entraîne le chloroforme à la vapeur d'eau après addition de 200 cm_3 d'eau; la solution alcaline par refroidissement se scinde en 2 couches qu'on sépare aussi bien que possible : la partie supérieure d'aspect huileux doit correspondre au sel alcalin de l'acide, obtenu par

oxydation, qui est relargué par les sels minéraux contenus en grosse quantité dans la solution aqueuse (sulfate et chlorure de sodium); cette dernière est acidifiée, extraite au benzène; on joint l'extrait et le décantat, alcalinise nettement à la phénolphtaléine et dans le but de séparer les produits non acides, on extrait avec 2 fois 50 cm_3 de benzène. Après acidification et traitements habituels, on isole finalement 4I g de produit huileux dont la distillation sous 1,5 mm donne 35 g de fraction passant entre I60 - I80°. Cette quantité redistillée donne 24 g passant sous 1 mm entre I75 - I80° et titrant 94% d'acidité, si on admet qu'elle répond à la formule des acides naphtyl-4 valériques.

Rendement : 48% par rapport à la cétone de départ.

- Caractérisation des acides α- et β-naphtyl-4 pentanoïques dans le produit d'oxydation :

Le sel de S-benzylisothiouronium formé sur 10 g est traité par le méthanol à froid : on sépare après 3 lavages de 50 cm_3, 2,2 g de produit fournissant après décomposition, extraction et recristallisation dans un mélange de 1 cm_3 de benzène et 5 cm_3 d'éther de pétrole, 0,6 g fondant à 70°, sans dépression avec un échantillon de β-naphtyl-4 pentanoïque, F : 70,5 - 7I°.

Le filtrat alcoolique, traité à son tour, fournit assez de produit pour permettre une distillation qui complétée par une recristallisation dans un mélange éther de pétrole - benzène, conduit à 6,6 g de produit fondant à 77° sans dépression avec un échantillon d'α-naphtyl-4 pentanoïque fondant à 77 - 78°.

- Analyse du produit d'oxydation au moyen des sels de S-benzylisothiouronium :

I,05 g donnent 1,60 g de produit sec, F : I24-I28°, rendement de précipitation 89%. L'ébullition dans 100 cm_3 de benzène anhydre, pendant 10 minutes permet d'isoler 0,15 g de produit fondant entre I82 - I85°; le filtrat après une nuit à la glacière permet de séparer 0,5 g , F : I33-I36°.

En admettant qu'on a séparé 0,I5 g de produit pur, fondant à I93 - I94° - on obtient 0,I2 g, F : I88 - I9I°, après une nouvelle ébullition - on calcule une limite supérieure de la proportion de β-naphtyl-5 hexanone-2 dans

le mélange :

$$\frac{0,15 \times 228 \times 100 \times 1,05}{394 \times 83 \times 90} = 10,9\%$$

Si l'oxydation se fait également bien pour les 2 isomères naphtaléniques, on peut retenir, qu'au cours de la condensation allylacétone - naphtalène, il se fait au moins 90% d'α-naphtyl-5 hexanone-2; c'est en tout cas le résultat que confirme l'étude de la cristallisation fractionnée de la semicarbazone du mélange cétonique.

2°) Semicarbazone de la cétone de condensation :

α et β $C_{10}H_7-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-C(CH_3)=N-NH.CONH_2$

a) préparation de la semicarbazone :

Réactifs : - 50 g cétone naphtalénique (1)
- 29,6 g de chlorhydrate de semicarbazide (2)

calculé avec un excès de 20% sur la cétone;

- 43,3 g d'acétate de sodium trihydraté (3),

calculé avec un excès de 20% sur le chlorhydrate.

(2) et (3) mis en solution à froid dans 80 cm3 d'eau et 50 cm3 d'alcool sont ajoutés à la solution de (1) dans 350 cm3 d'alcool ordinaire; la semicarbazone commence bientôt à précipiter et au bout d'un quart d'heure, il y a prise en masse; on sépare sur büchner, au bout de 24 heures à température de la salle; le précipité, séché, d'abord entre double de papier filtre est porté à l'étuve à 100° pendant 8 heures, poids : 56 g.

F : 135 - 136° au bain de mercure.

Rendement de précipitation : 90%.

On précipite, à fond, par addition de 200 cm3 d'eau et l'on recueille finalement 3,8 g, F : 132 - 134°.

b) Recristallisation :

On dissout à chaud, la totalité du premier jet dans 250 cm_3 d'alcool ordinaire et on sépare au bout de 48 heures, à température de la salle, 50 g de produit fondant à I38°; une deuxième recristallisation sur 8 g de produit à l'aide de 75 cm_3 d'alcool, donne 5,8 g fondant également à I38°.

$C_{I7}H_{2I}ON_3$ N% trouvé : I4,96
N% calculé: I4,83

Les résidus rassemblés et recristallisés donnent 5,2 g, F : I33 - 5°.

Conclusion : - Si on admet que les semicarbazones des 2 cétones isomères se forment également bien et précipitent avec une égale vitesse, on voit qu'on sépare une individualité majoritaire avec un rendement de 89,2%; en tout cas, à partir de la cétone brute, on sépare 80% d'une individualité bien cristallisée; on verra, au chapître suivant, que celle-ci, correspond à l'α -naphtyl-5 hexanone-2: ce qui confirme sensiblement les résultats de l'oxydation hypochloreuse.

c) Regénération de l'α -naphtyl-5 hexanone-2 au départ de sa semicarbazone :

42 g de semicarbazone, fondant à I38°, sont mis à chauffer à reflux pendant 30 minutes avec 200 cm_3 de solution d'acide oxalique à 15%; après refroidissement, on ajoute 200 cm_3 d'éther de pétrole 60 - 70° et 30 cm_3 d'acide chlorhydrique concentré et on continue le chauffage à doux reflux pendant une autre demi-heure.

Après quoi la couche organique est séparée, lavée à l'eau et au carbonate de sodium en solution aqueuse à 10% jusqu'à neutralité au rouge de tournesol et finalement séchée sur carbonate de potassium anhydre.

Par distillation, on recueille 38 g d'une fraction liquide incolore, passant entre I73 - I74° sous 5,5 mm.

Densité : $\frac{22°4}{4}$ = I,046; indice : $\frac{22°4}{D}$ = I,5823

Réfraction moléculaire calculée : 69,36
trouvée : 7I,38

Exaltation moléculaire : 2,02

D - Condensation méthylallylacétone - naphtalène en solution dichloroéthanique :

I°) Semicarbazone de la cétone de condensation :

α et β $C_{10}H_7-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-C(CH_3)=N-NH-CO.NH_2$

a) préparation de la semicarbazone

Réactifs : 10 g cétone brute, E 5 : 173 - 174° (1)
5,6 g chlorhydrate de semicarbazide (2)
8,2 g acétate de sodium trihydraté (3)

(2) et (3) en solution dans un mélange de 18 cm3 d'eau et 10 cm3 d'alcool sont ajoutés à la solution de (1) dans 60 cm3 d'alcool; on sépare, au bout d'une semaine, à température de la salle : 8,5 g fondant entre 134 - 136°, au bain de mercure; rendement de précipitation : 69,5%.

b) recristallisations :

La totalité de la semicarbazone est mise en solution dans un mélange de 10 cm3 de benzène sec et de 20 cm3 d'éther de pétrole en présence de 2 cm3 d'alcool absolu, au bout de 3 jours à la glacière, on sépare 7,1 g de produit fondant à 145 - 146°.

Une nouvelle recristallisation avec les mêmes quantités de solvant, donne 6 g, F : 148 - 149°; une dernière opération dans 25 cm3 d'alcool absolu permet de séparer au bout de 24 heures, à température de la salle, 5,2 g fondant nettement à 149°.

$C_{18}H_{23}ON_3$ N% trouvé : 14,13
N% calculé : 14,19

Nous démontrerons au chapître suivant, que cette semicarbazone est celle de la méthyl-3 (α-naphtyl)-5 hexanone-2.

c) régénération de la méthyl-3(α-naphtyl)-5 hexanone-2 au départ de sa semicarbazone :

15 g de semicarbazone F : 149°, permettent

d'obtenir en fin d'opérations 11,6 g de produit liquide, incolore, passant sous 5 mm entre I73 - I74°.

Densité : $^{20°5}$: I,030 Indice : $^{20°5}_{D}$: I,57I0

Réfraction moléculaire calculée : 73,98
E.M. : 2,57
trouvée : 76,55

2°) Dinitrophénylhydrazone de la cétone de condensation :

α et β $C_{10}H_7-CH(CH_3)-CH_2-CH-(CH_3)-C(CH_3)=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$

a) préparation :

On chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes un mélange de 1,1 g de cétone m[illegible]talénique, 0,8 g de dinitro-2.4 phénylhydrazine dans 50 cm3 d'alcool absolu; la plus grande partie de la dinitrophénylhydrazine se dissout. On laisse refroidir un peu et on ajoute 1 cm3 d'acide chlorhydrique concentré et on reprend le chauffage pendant 5 minutes : la liqueur s'éclaircit, tout le solide passe en solution et la couleur vire au jaune orangé. Par refroidissement à température de la salle, la dinitrophénylhydrazone précipite d'abord sous forme d'une huile, qui cristallise entièrement à la glacière, au bout de 48 heures; on passe alors sur büchner, lave avec 2 fois 5 cm3 d'alcool, on a finalement 1,7 g produit sec, F : I36 - I38° au bain de mercure

Rendement de précipitation : 88,3%.

b) recristallisation

Après dissolution, à chaud, dans un mélange de 20 cm3 de benzène et 30 cm3 d'alcool absolu et attente de 48 heures, on obtient 1,35 g de petits cristaux jaune orangé présentant F : I56 - I57°; rendement de recristallisation : 79,4%. Une dernière recristallisation dans les mêmes conditions donne 1,10 g fondant nettement à I57°.

$C_{23}H_{24}N_3O_4$ N% calculé : I3,33
N% trouvé : I3,48

Conclusion :

On peut admettre que le rendement de recristallisation de la dinitrophénylhydrazone (79,4%) conduisant à un produit F : I56 - I57° (produit pur, F : I57°) représente en première approximation une limite inférieure de la proportion de la méthyl-3 (α -naphtyl)-5 hexanone-2 dans le mélange.

TABLEAUX DES CONDENSATIONS ETUDIEES : I

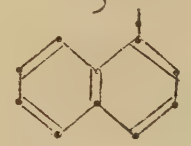
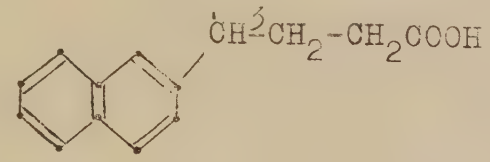
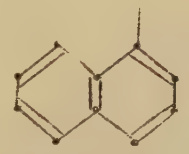
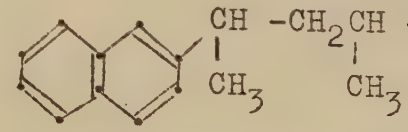
Esters éthyléniques	Acides préparés — Isomère α	Acides préparés — Isomère β	E-ester	Rendt
pentène-4 oate d'éthyle a) nitrobenzène b) dichloroéthane	α-naphtyl-4 pentanoïque $CH_3-CH-CH_2-CH_2-COOH$  F : 78 - 9° Amide : I03,5-4° SBITU : I5I-3° a)- α % : 74 b)- α % : 65	β-naphtyl-4 pentanoïque  F : 70,5-7I° Amide : II4-5° SBITU : I93-4° a - β % : 26 b - β % : 35	I7I-3°/4	a- 45% b- 85%
méthyl-2 pentène-4 oate d'éthyle b) dichloroéthane seul	méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentanoïque $CH_3-CH-CH_2-CH-COOH$ CH_3  (non isolé)	méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque  Amide : I4I-2° SBITU : I52-4°	I55-7°/I	b -78%

TABLEAU DES CONDENSATIONS ETUDIEES - II

Cétones γ.éthyléniques	Cétones préparées: Isomère α	Cétones préparées: Isomère β	E cétone	Rendt
hexène-5 one-2	α-naphtyl-5 hexanone-2 $CH_3-CH-CH_2-CH_2-CCCH_3$ semicarbazone: F:I38° rendt de séparation:89,3% $n_D^{20°4}$: 1,5823 $d_4^{20°4}$: 1,046	β-naphtyl-5 hexanone-2 CH_3 $CH^2CH_2-CH_2CO-CH_3$ (non isolée)	I72-3°/5 I67-8°/4	b-80%
méthyl-3 hexène-5 one-2	méthyl-3(α-naphtyl)-5 hexanone-2 $CH_3-CH-CH_2-CH-CO-CH_3$ CH_3 semicarbazone: F:I49° rendt de séparation:79,4% dinitrophenylhydrazone: $n_D^{20°5}$:I,57I0 F:I57° $d_4^{20°5}$:I,030	méthyl-3 (β-naphtyl)-5 hexanone-2 CH_3 $CH-CH_2-CH-CO-CH_3$ CH_3 (non isolée)	I62-5°/3	b-48%

D E U X I E M E P A R T I E

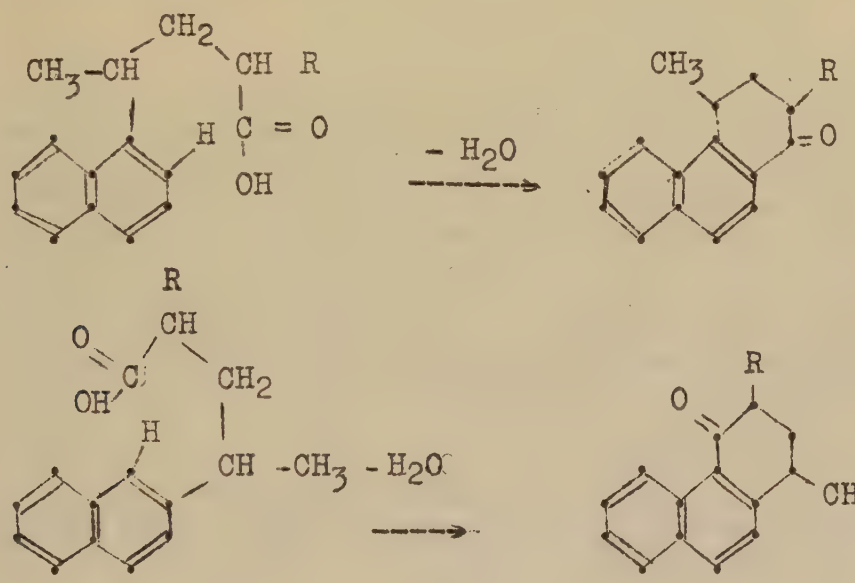
CYCLODESHYDRATATION des NAPHTYL-4 PENTANOIQUES et NAPHTYL-5 HEXANONES-2 en DERIVES PHENANTHRENIQUES

I - GENERALITES

I°) Importance de cette étude au point de vue synthèse :

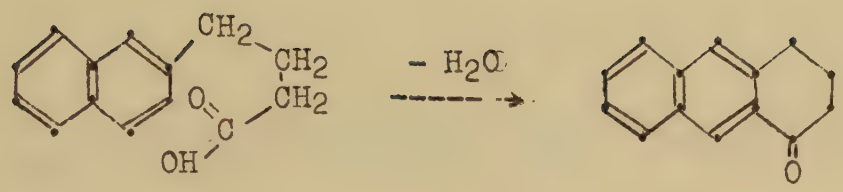
a) au départ des alcoyl-2 naphtyl-4 pentanoïques :

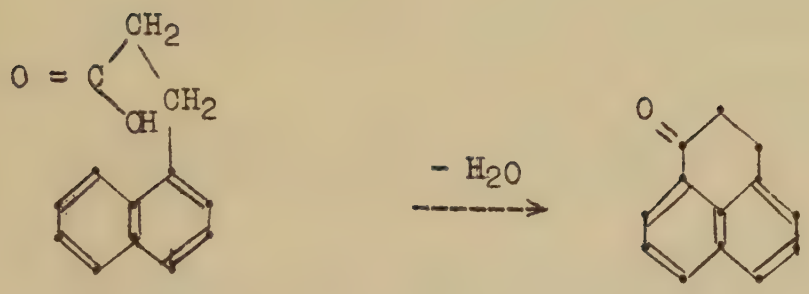
La méthode la plus utilisée pour accéder à la série phénanthrénique consiste à cycliser en tétrahydrophénanthrénones les acides du type γ-naphtylbutyrique, plus ou moins substitués sur le noyau aromatique ou sur la chaîne aliphatique; par exemple, la cyclisation des naphtyl-4 pentanoïques s'écrit :



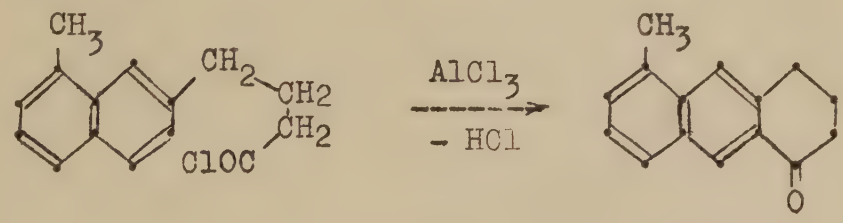
R = H ou CH_3

Bien que l'obtention d'une octahydroanthracénone (56, 57,58) au départ de l'acide γ-(2-tétralyl) butyrique et d'une phénalone au départ de l'α-naphtyl-3 propanoïque (59, 60) :





montre les possibilités de cyclisation sur les atomes de carbone 3 et 8 du cycle naphtalénique, on ne connaît qu'une seule exception signalée par HAWORTH et SHELDRICK (6I); elle concerne la cyclisation du (méthyl-8 β-naphtyl)-4 butanoïque en la cétone anthracénique correspondante; cette cyclodéshydratation qui ne se produit pas par action de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure stannique, agents cyclisants relativement doux, ne s'effectue d'ailleurs qu'avec un rendement de 15%, par cyclisation intramoléculaire en présence de chlorure d'aluminium, du chlorure de l'acide :



Cette anomalie s'explique par l'influence inhibitrice apportée à la cyclisation sur l'atome de carbone n° I par le groupement méthyle situé en 8.

Nous avons, pour notre part, utilisé deux méthodes :

- la cyclodéshydratation directe de naphtyl-4 pentanoïque par l'acide sulfurique à 70%

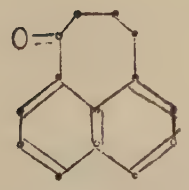
- la formation du chlorure d'acide à l'aide du pentachlorure de phosphore, suivie d'une cyclisation intramoléculaire sous l'action du chlorure stannique :

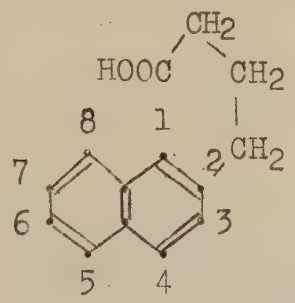
La première donne commodément un rendement de l'ordre de 70 - 75%, tandis que la seconde, plus délicate d'application, permet d'obtenir 90 - 95% de la théorie tétrahydro 1-2-3-4 phénanthrénone.

La formation privilégiée de tétrahydrophénanthrénones bien caractérisées avec des rendements aussi élevés, apporte une confirmation rigoureuse de l'arylation exclusive du carbone éthylénique γ des composés carbonylés γ-éthyléniques mis en jeu dans nos condensations; si l'addition du groupement arylique s'était faite également sur le carbone δ ou uniquement en δ, nous aurions obtenu des cycles plus complexes et pour la plupart non décrits dans la littérature.

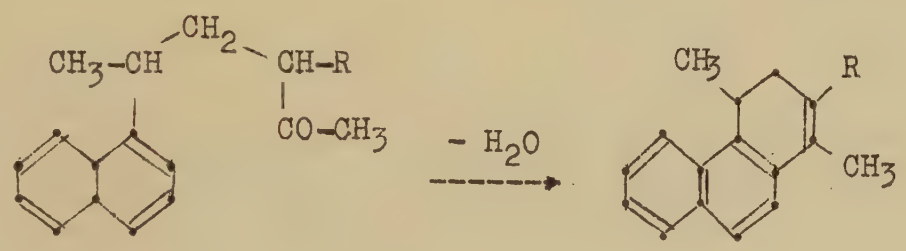
b) au départ des alcoyl-3 naphtyl-5 hexanones-2 :

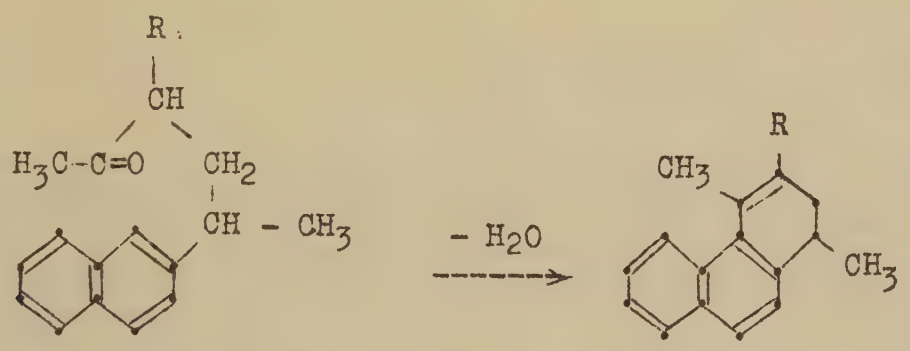
On explique la formation exclusive du cycle hydrophénanthrénique, au départ d'un acide α-naphtyl-4 butyrique par la difficulté d'obtention du cycle péributylnaphtalénique (cyclisation en péri) et au départ de l'isomère β, par la réactivité plus grande de la position 1 (vis à vis de 3) :





C'est ce que confirment, par ailleurs, les résultats obtenus par cyclodéshydratation directe des alcoyl-3 naphtyl-5 hexanones-2 qui conduisent uniquement à des polylalcoyldihydrophénanthrènes, selon les schémas suivants :



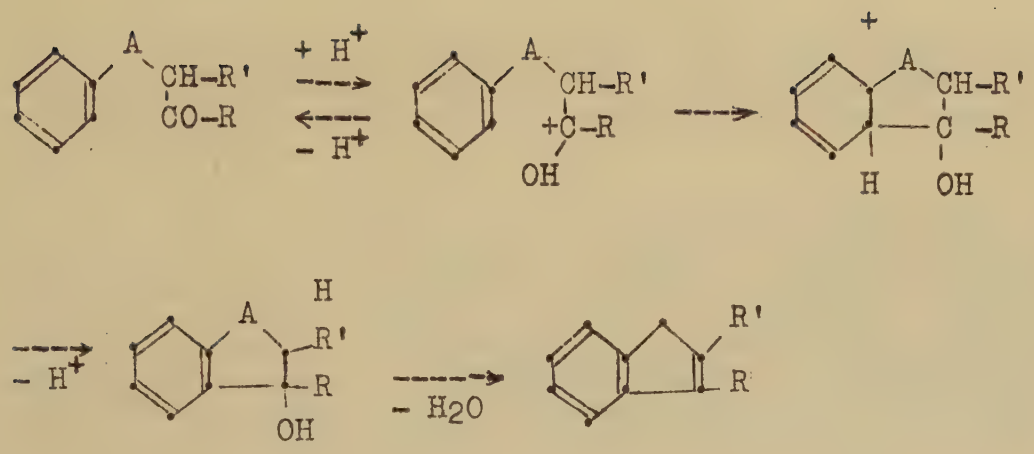


R = H ou CH_3

Nous avons fait en l'occurrence, une application originale de cyclodéshydratation aromatique, selon une méthode due à BRADSHER (62), à savoir l'action de l'acide bromhydrique anhydre sur la solution refroidie de la cétone dans l'acide acétique.

Deux mécanismes dont nous donnons ici un bref aperçu sont avancés pour expliquer l'évolution de cette réaction.

Pour BRADSHER (62) qui dans une étude, intitulée "Cyclodéshydratation aromatique" fait un exposé général de ses travaux et de ceux d'autres auteurs, concernant la cyclodéshydratation des arylalcoylcétones, ce serait une réaction catalysée par les ions H^+, provenant de l'acide bromhydrique.



R, R' = alcoyle ou aryle

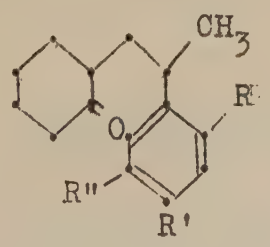
A : - C = C - , - O -, - S -, - N = C -, - C = N -

Un proton s'additionnerait à l'oxygène du groupement carbonyle avec formation d'un ion carbonium dont le carbone chargé positivement réagirait ensuite sur le cycle benzénique. Celui-ci se reformerait par départ d'un proton et l'alcool tertiaire se déshydraterait pour donner un hydrocarbure.

Ce mécanisme a l'avantage de rapprocher l'action de l'acide bromhydrique de celle du chlorure d'aluminium, qui s'est révélé très capable d'effectuer de telles cyclo-déshydratations notamment quand A = - CH_2 -, comme l'ont démontré plusieurs d'entre nous (63, 4I, 42).

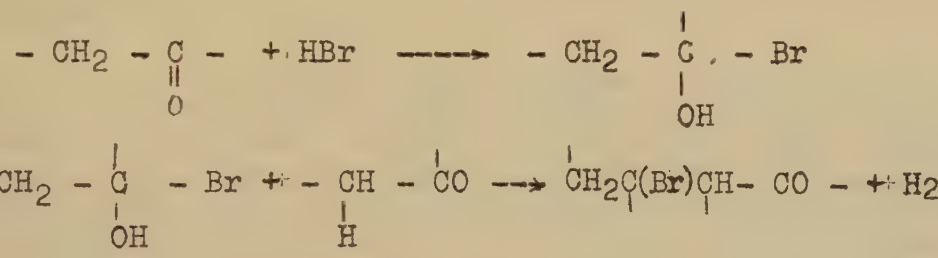
Quand A = - CH_2 - CH_2 -, cas qui est précisément le nôtre et qui vient d'être récemment étudié par Messieurs COLONGE et COLLOMB (20) dans la cyclodéshydratation des composés de formule générale, il en irait peut-être autrement;

R, R', R" = H ou CH_3



en effet, comme ces derniers, nous avons également observé qu'il se formait un dérivé bromé, nécessitant avant l'obtention de l'hydrocarbure attendu, un chauffage à reflux dans de la potasse alcoolique.

Il serait plus rationnel de retenir dans cette éventualité le mécanisme proposé par M.COLONGE (64) pour la condensation d'une cétone, à savoir : addition d'une molécule d'acide bromhydrique sur le groupement carbonyle d'une molécule de cétone, donnant l'ester monobromhydrique d'un gemdiol qui se déshydrate ensuite, en empruntant un atome d'hydrogène, situé en α d'un groupement carbonyle d'une autre molécule de cétone :



Dans le cas d'une cétone γ-arylée, l'atome d'hydrogène en ortho de la substitution sur le noyau aromatique, fait preuve d'une mobilité plus grande et la cyclodéshydratation se produit avec un meilleur rendement que la duplication. Dans les conditions opératoires que nous avons utilisées, cette dernière intervient sur une quantité moitié moindre de cétone; si on essaie de limiter cette polymérisation en modérant les facteurs de la réaction, on récupère de la cétone non transformée : il semble donc difficile d'élever le rendement en hydrocarbure au-dessus de 60 - 65%.

2°) <u>Importance de cette étude pour la résolution de l'isomérie naphtalénique et la confirmation de l'arylation en γ.</u>

Nous avons vu au chapître précédent, que l'isomérie ne recevait de solution satisfaisante qu'avec les naphtyl-4 pentanoïques et les naphtyl-5 hexanones-2.

Les tétrahydro-I.2.3.4. phénanthrénones et les dihydrophénanthrènes, susceptibles d'être préparés, pouvant être, soit justiciables d'une séparation par cristallisation fractionnée, soit identiques à des composés déjà connus ou

synthétisés par nos propres soins, selon une autre voie, nous devions aborder cette étude, tant pour confirmer les résultats déjà acquis que pour résoudre les questions laissées en suspens.

En marge de la préparation de ces dérivés phénanthréniques, nous avons donc cyclisé le méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque en tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-I-3 phénanthrénone-4 et formé sa dinitrophénylhydrazone qui nous a permis de la caractériser dans le produit de cyclisation du méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïque, après avoir épuisé ce dernier en la cétone isomère, à savoir la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1, que la cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole permet d'isoler à l'état solide.

Du mélange des 2 isomères, nous avons toujours pu séparer une individualité solide par cristallisation fractionnée, soit dans l'éther de pétrole en ce qui concerne les cétones, soit dans l'alcool absolu en ce qui concerne les dihydrophénanthrènes; la seconde individualité dans le cas des phénanthrénones a été caractérisée sous la forme d'un de ses dérivés cristallisés (semicarbazone ou dinitrophénylhydrazone); si nous n'avons pas été à même de réaliser de telles caractérisations en ce qui concerne les dihydrophénanthrènes liquides, cela tient à la faiblesse de leurs proportions dans le mélange (inférieures à 10%) et à l'instabilité des picrates correspondants.

En résumé, nous noterons que :

a) <u>La cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole du produit de cyclisation des naphtyl-4 pentanoïques</u> permet d'isoler à l'état solide, la méthyl-4 tétrahydro-I-2-3-4 phénanthrénone-1 et de caractériser la cétone isomère liquide, à savoir la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrénone-4 sous forme de sa semicarbazone; ces deux composés étaient déjà décrits (22, 24) mais la semicarbazone du premier n'avait pas été préparée.

D'une manière analogue, on isole une tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1 solide et on caractérise à l'aide de sa dinitrophénylhydrazone, l'isomère liquide qui est la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1-3 pénanthrénone-4; ces deux composés étaient inconnus, ou du moins, pour ce dernier, n'a-t'on fait que signaler un point de passage de distillation sous vide (23) : la structure du premier est démontrée au

chapître suivant, par sa transformation en diméthyl-2.4 phénanthrène qui est décrit et celle de son isomère est vérifiée par la cyclisation du méthyl-2 (β -naphtyl)-4 pentanoïque.

Quand la cyclisation a lieu au moyen du pentachlorure de phosphore et du tétrachlorure d'étain, dans ces deux cas, les rendements de séparation des tétrahydrophénanthrénones-1 permettent d'affirmer que dans le mélange des acides correspondants, on rencontre plus de 50% de l'isomère .

Il y a lieu de distinguer les résultats de cyclisation par l'acide sulfurique à 80%, qui font, en effet apparaître une proportion plus grande de cétone solide, tout comme si la sulfonation de l'acide β , au cours de la réaction était beaucoup plus facile que celle de son isomère.

b) <u>La cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu du produit de cyclisation par l'acide bromhydrique des naphtyl-5 hexanones-2</u> permet d'isoler avec un rendement de 76%, le dihydro-3.4 diméthyl-1.4 phénanthrène, qui est préparé par une autre voie au chapître suivant.

De même, au départ du produit de cyclisation des méthyl-3 naphtyl-5 hexanones-2, on sépare avec un rendement de 73%, un composé solide, qui s'est révèlé identique au dihydro-3-4 triméthyl-1 -2-4 phénanthrène, obtenu différemment dans la troisième partie.

3°) <u>Influence du groupement méthyle en α de la fonction carbonylée</u> :

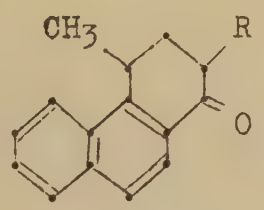
Bien qu'on ait mis l'accent, à juste titre (39,40) sur l'influence activante d'un tel groupement sur la cyclisation, nous n'avons pas noté de résultats convaincants

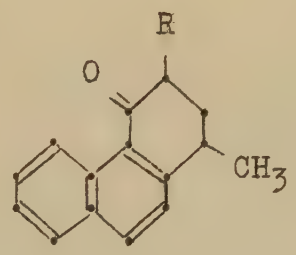
Dans le cas des acides, la méthode fondée sur l'emploi du pentachlorure de phosphore et du tétrachlorure d'étain, assure uniformément un rendement de 90 à 95% et celle utilisant H_2SO_4, voit son rendement limité autour de 70 - 75% par la réaction de sulfonation toujours aisée quand il s'agit du noyau naphtalénique.

En ce qui concerne les cétones, on note une légère augmentation du rendement dont pourraient être crédités et l'influence favorable de ce méthyle, pour ce qui est de la cyclisation et l'empêchement stérique qu'il apporte à la condensation de la cétone sur elle-même.

4°) Description des phénanthrénones et dihydrophénanthrènes préparés et de leurs dérivés cristallisés :

Il est remarquable de constater que les méthyl-4 et diméthyl-2.4 tétrahydro-1-2-3-4 phénanthrènones-1 d'une part et les dihydro-3-4 diméthyl-1-4 et triméthyl-I-2-4 phénanthrènes d'autre part sont des solides, alors que leurs isomères respectifs sont liquides :

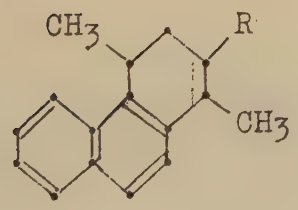


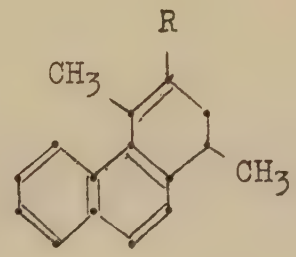


R = H F : 83°

R = CH_3 F : 52°

R = H ou CH_3 liquides





pour R = H F : 99,5 - 100°

R = CH_3 F : 67°

R = H ou CH_3 liquides

tout se passe comme si la présence d'un groupement fonctionnel, carbonyle ou éthylénique, au niveau du carbone phénanthrénique 1 entraîne l'état solide et réciproquement que l'état liquide soit la condition de tels accidents sur le carbone phénanthrénique n° 4.

Incolores, quand ils sont fraîchement préparés, ces produits, surtout les dihydrophénanthrènes, jaunissent puis brunissent à la longue sous l'action de l'air et de la lumière.

Les cétones, quand elles ne sont pas substituées en α donnent une semicarbazone qui précipite immédiatement et quantitativement; en revanche celles qui portent un groupement méthyle en position 2 ou 3 réagissent difficilement ou pas du tout, avec les chlorhydrates de semicarbazide et d'hydroxylamine. Mais les dinitro-2-4 phénylhydrazones se font bien; d'un rouge vif, elles présentent deux points de fusion distincts*: si on élève la température progressivement, on note une valeur supérieure à celle de fusion instantanée; il existerait deux formes que la chaleur serait susceptible d'isomériser l'une en l'autre.

Les dihydrophénanthrènes fournissent des picrates également d'un rouge vif, et dont la stabilité et l'insolubilité dans l'alcool absolu vont de pair avec l'état physique de l'hydrocarbure; en effet, les picrates des dihydro-1-2 phénanthrènes (liquides) présentent des points de fusion beaucoup plus bas que ceux des dihydro-3-4 phénanthrènes isomères (solides) et corrélativement une instabilité plus grande; c'est ainsi que le picrate du dihydro-1-2 triméthyl-1-3-4 phénanthrène s'est décomposé au cours de la recristallisation.

* en fait, la dinitrophénylhydrazone de la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrènone-1, préparée dans les conditions expérimentales décrites plus loin, présente un seul point de fusion.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - Cyclisation des naphtyl-4 pentanoïques :

I°) Méthodes de cyclisation :

a) par l'acide sulfurique à 80% :

30 g d'acide sont chauffés au bain-marie bouillant pendant 1 heure et demie avec un mélange de 100 cm_3 d'acide sulfurique concentré (66°Bé) et 30 cm_3 d'eau, sous bonne agitation : il se fait une émulsion jaune verdâtre, qui est hydrolysée avec 2 fois son volume d'eau glacée; on extrait à l'aide de 2 fois 50 cm_3 d'éther ordinaire et 50 cm_3 de benzène; les extraits rassemblés sont lavés à l'eau puis au carbonate de sodium en solution à 10% jusqu'à neutralité au rouge de tournesol. On sèche sur carbonate de potassium anhydre, avant de passer à l'évaporation des solvants et à la distillation sous pression réduite qui livre 2I g de liquide faiblement coloré en jaune et passant sous 5 mm entre I78 - I80°; rendement : 75,3%.

b) par le pentachlorure de phosphore - tétrachlorure d'étain :

Dans un ballon de 500 cm_3, à 3 tubulures, muni d'agitation mécanique, et d'un réfrigérant ascendant en relation avec un piège à acide chlorhydrique, on place la solution de 25 g d'acide dans 130 cm_3 de benzène anhydre et on envoie, d'un coup 28 g de pentachlorure de phosphore : un fort dégagement d'acide chlorhydrique se produit pendant 5 à 10 minutes; on continue l'agitation durant 40 minutes à température de la salle puis 10 minutes dans un bain de vapeur, ce qui provoque un nouveau départ d'acide halogéné.

Après refroidissement vers 5 - 6°C, à l'aide d'un bain glace - sel, la solution de 32 cm_3 de tétrachlorure d'étain dans 40 cm_3 de benzène sec est envoyée d'un coup et l'agitation continuée pendant 30 minutes. La température du milieu réactionnel (qui a viré au rouge orangé) se maintient entre 10 et 15°; on hydrolyse sur acide chlorhydrique

dilué et après traitements habituels, on obtient 22 g d'un liquide visqueux faiblement jaune, entre 178 - 180° sous 5 mm; rendement : 95%.

2°) Séparation de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrènone-1 par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole (60 - 70°)

a) la cétone brute provient d'une cyclisation faite par l'acide sulfurique à 80% sur un acide obtenu en milieu nitrobenzénique :

20 g de cétone brute mis en solution dans 80 cm^3 d'éther de pétrole, après 48 heures à la glacière à - 10°, donnent 14,5 g de produit blanc, fondant à 77 - 80°; cette fraction reprise par 60 cm^3 de solvant, conduit, dans les mêmes conditions, à 12,7 g de cristaux fondant au bain de mercure à 81 - 82° : c'est la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrènone-1 - la littérature donne F : 82 - 83° (22).

Le résidu visqueux laissé par l'évaporation ne cristallise pas à la longue : il renferme un peu d'isomère solide à côté de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrènone-4, que nous obtenons sous forme d'un liquide visqueux au départ du β-naphtyl-4 pentanoïque et que la littérature décrit également comme tel (24).

En première approximation, le rendement de séparation de la cétone solide est donc de : $\frac{14,5}{20} = 72,5\%$.

b) La cétone brute provient d'un acide obtenu en milieu dichloroéthanique :

- cyclisation par l'acide sulfurique :

20 g traités, comme ci-dessus, conduisent finalement à 12,6 g de produit fondant entre 80 - 82°; ce qui assure un rendement de séparation de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrènone-1 de 62,5%.

- cyclisation par pentachlorure de phosphore - tétrachlorure d'étain :

25 g de cétone livrent par cristallisation fractionnée dans 100 cm3 d'éther de pétrole, 13,6 g de produit fondant entre 79 - 81°; soit un rendement de séparation de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrènone-1 de : 54,4%.

Le rendement de cyclisation étant de 95% et le filtrat renfermant encore un peu de cétone solide, on peut admettre que dans le naphtyl-4 pentanoïque mis à cycliser, on avait une quantité d'isomère α supérieure à 54,4% du mélange, ce qui recoupe sensiblement les données de l'analyse des sels de S-benzylisothiouronium.

3°) Formation de dérivés cristallisés

a) semicarbazone de la méthyl-4 tétrahydro-1-2-3-4 phénanthrénone-1

2,6 g de chlorhydrate de semicarbazide, 3,3 g d'acétate de sodium trihydrate, en solution dans un mélange de 5 cm3 d'alcool et 5 cm3 d'eau sont ajoutés à la solution de 4 g de cétone (F : 80 - 82°) dans 40 cm3 d'alcool; après 24 heures, à température de la salle, on sépare 4,6 g de produit sec F : 222 - 4°, au bloc Maquenne, rendement de précipitation 92%; 3 g sont mis en solution dans 30 cm3 d'alcool absolu et 25 cm3 de benzène : on sépare au bout de 24 heures, 2,7 g fondant nettement à 226 - 227°.

$C_{16}H_{17}ON_3$ N% trouvé : 15,66 (1)
N% calculé: 15,72

(1) - Tous les dosages d'azote et de carbone hydrogène ont été effectués en semimicroanalyse sur appareils REILAND-WEINBRENNER.

b) semicarbazone de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrènone-4 :

Cette cétone est obtenue par cyclisation du β-naphtyl-4 pentanoïque (pentachlorure de phosphore et tétrachlorure d'étain) avec un rendement de 90%; la semicarbazone qui se forme avec un rendement de 83%, après une recristallisation dans un mélange alcool absolu - benzène, fond à 210 - 24°c, au bloc Maquenne, comme indiqué dans la

littérature (24). Cette fusion se fait avec décomposition.

c) semicarbazone du résidu liquide provenant de la cristallisation fractionnée de la cétone brute dans l'éther de pétrole :

- séparation du dérivé de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrénone-4

Le poids de semicarbazone obtenue au départ de 8 g de cétone liquide s'élève à 6,9 g fondant à 185 - 188°C; la recristallisation dans 50 cm^3 d'alcool fournit 5,1 g fondant à 202 - 203°C; cette quantité recristallisée dans 40 cm^3 d'alcool et 30 cm^3 de benzène donne 3,7 g fondant avec décomposition à 209 - 210°C; ce point de fusion est finalement élevé à 210 - 211°C par une dernière recristallisation dans l'alcool absolu : c'est donc celui de la semicarbazone du tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrénone-4.

B - Cyclisation des méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques :

1°) Cyclisation du méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque en diméthyl-1-3 tétrahydro-1 - 2 - 3 - 4 phénanthrénone-4 :

Par la méthode aux chlorures (pentachlorure de phosphore et tétrachlorure d'étain) on obtient 9,6 g de cétone passant entre 184 - 186°C sous 5 mm au départ de 11,5 g d'acide; cette cétone ne cristallise pas, laissée à elle-même ou reprise par l'éther de pétrole.

2°) Cyclisation du méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïque brut :

a) par l'acide sulfurique à 80% :

50 g d'acide brut donnent finalement 37 g de produit passant entre 184 - 186°C sous 5 mm; rendement : 75%.

Séparation du tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1 par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole :

La totalité du produit cétonique est mise en solution dans 110 cm_3 d'éther de pétrole (60 - 70°) et après 3 jours à la glacière à - 10°, on sépare sur verre fritté 22,8 g de cristaux blancs, présentant un point de début de fusion à 44°; la recristallisation dans 60 cm_3 d'éther de pétrole permet d'élever le point de fusion à 49 - 50°; une deuxième opération donne F : 5I - 52° et finalement après une nouvelle recristallisation, on note F : 5I,5 - 52°.

Cette individualité est la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1, comme on le montrera au chapitre suivant; son rendement de séparation au départ du mélange cétonique, calculé d'après le poids de la première précipitation, est de : 6I,6%.

b) par la méthode aux chlorures :

7o g acide conduisent finalement à 62 g cétone passant entre I89 - I9I° sous 6 mm; rendement : 96%.

Séparation du tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1 :

On met en solution dans I80 cm_3 d'éther de pétrole et on sépare au bout de quatre jours à la glacière à - 10°, 3I,2 g de cétone solide, fondant au bain de mercure dès 42°; rendement de précipitation : 50,3%.

Le rendement de cyclisation étant de 95% et le filtrat renfermant encore de la cétone solide, on peut affirmer que dans le méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïque mis à cycliser, la proportion de l'isomère α est supérieure à : 50,3%.

3°) Formation de dérivés cristallisés :

a) Dinitro-phénylhydrazone de la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1-3 phénanthrénone-4 :

D'après le mode opératoire déjà décrit, au départ de 1 g de cétone, 1 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine, 50 cm_3 d'alcool et 0,7 cm_3 d'acide chlorhydrique, on obtient

finalement 1,35 g (7I% de rendement) de cristaux rouge vif fondant à 208 - 209°, au bloc Maquenne, lorsque le produit étant déposé sur la plaque métallique, on élève progressivement la température, mais présentant un point de fusion instantanée à I84 - I85°.

La recristallisation de 1,3 g de dinitrophénylhydrazone dans un mélange de 12 cm_3 de benzène sec et 50 cm_3 d'alcool absolu donne après 48 heures, à température ordinaire, 1 g présentant un point de fusion instantanée de 197 - I98°; ce produit fondu après refroidissement cristallise et fond alors à 209 - 2I0°.

On reprend à nouveau par 15 cm_3 de benzène et 50 cm_3 d'alcool pour séparer au bout de 48 heures, 0,85 g présentant les 2 points de fusion suivants, que n'a pas changé une quatrième recristallisation faite sur un petit essai :

- point de fusion instantanée : 207 - 208°
- point de fusion, donne lorsque la température de la dinitrophénylhydrazone est progressivement élevée : 2I4 - 2I5°.

Il se pourrait qu'on soit en présence de 2 formes cristallines de la dinitrophénylhydrazone que la chaleur serait susceptible de transformer l'une en l'autre : la forme stable fondant plus haut :

$C_{22}H_{17}O_4N_4$ N% trouvé : I3,92
N% calculé : I3,85

b) <u>Dinitrophénylhydrazone de la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1</u> :

Au départ de 1 g de cétone, on a finalement 1,50 g de produit rouge vif (rendement de précipitation : 78,9%), fondant lorsqu'on élève progressivement la température du bloc maquenne à 235 - 236°; après recristallisation dans un mélange de 15 cm_3 de benzène et 50 cm_3 d'alcool absolu, on sépare 0,9 g, fondant à 235 - 236°.

- point de fusion instantanée : 235 - 236°

Ici, il n'y a lieu d'observer qu'un seul point de fusion.

$C_{22}H_{17}O_4N_4$ N% trouvé : 13,93
N% calculé : 13,85

c) Dinitrophénylhydrazone du résidu liquide de cristallisation fractionnée de la cétone brute (méthode aux chlorures) :

Séparation du dérivé de la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1-3 phénanthrènone-4 :

Au départ de 2 g de cétone, on a finalement 2,45 g (rendement : 63,9%) de produit rouge vif, fondant à 203 - 5° au bloc Maquenne, quand sa température est progressivement élevée. Après deux recristallisations dans un mélange benzène - alcool absolu, on obtient 0,7 g fondant à 214 - 215° et en fusion instantanée à 207 - 208°; ces points de fusion ne sont pas changés par une recristallisation supplémentaire.

L'individualité séparée correspond donc à la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1.3 phénanthrénone-4.

d) Dinitrophénylhydrazone du produit cétonique brut :

Au départ de 1,1 g de cétone, on sépare après 24 heures d'attente à température de la salle 1,45 g de produit rouge vif, fondant sans décomposition, lorsqu'on élève progressivement sa température à 199 - 201°; après recristallisation dans 20 cm_3 de benzène et 50 cm_3 d'alcool absolu, on a 0,90 g fondant à 209 - 211°.

Bien que ce produit soit un mélange de deux dinitro-2-4 phénylhydrazones isomères, on ne note pas de dépression notable du point de fusion.

C - Cyclisation des naphtyl-5 hexanones-2 :

1°) Marche d'une cyclisation :

L'acide bromhydrique est préparé dans un ballon d'un litre avec boule à brome de 100 cm_3 et réfrigérant ascendant, relié par l'intermédiaire d'un flacon de sûreté contenant de l'acide sulfurique, à un second flacon, contenant la cétone en solution acétique, et placé dans un bain refroidi vers 5 - 8°C.

On place 0,4 l de tétraline dans le ballon, chauffe sur une petite flamme et par la boule à brome, on envoie, goutte à goutte, l'halogène de manière à obtenir un dégagement d'une bulle d'acide bromhydrique par seconde dans la solution de 30 g de cétone dans 100 cm_3 d'acide acétique; durée de barbotage : I5 heures; poids d'acide halogéné absorbé : 63 g.

Le milieu réactionnel d'un noir - verdâtre est placé à la glacière à 8°, pendant 24 heures.

On verse dans 200 cm_3 d'eau, avant de procéder à l'extraction au moyen de 3 portions de 60 cm_3 d'éther de pétrole (fraction : 60 - 70°); ces extraits rassemblés sont lavés à l'eau jusqu'à neutralité au rouge de tournesol.

On chasse l'éther de pétrole et on chauffe le résidu, à ébullition, avec 200 cm_3 de potasse alcoolique (0,8 N) pendant une heure; un résidu noirâtre reste insoluble, même à chaud, cependant qu'il précipite une poudre blanche qu'on reconnaîtra être du bromure de potassium grâce à sa solubilité dans l'eau.

Après avoir chassé l'alcool, on reprend par 200 cm_3 d'eau qui dissolvent le bromure de potassium et on extrait avec 3 portions de 50 cm_3 de benzène après avoir neutralisé la solution aqueuse avec un peu d'acide chlorhydrique normal - le milieu basique gêne, en effet, l'extraction au benzène, par la formation d'émulsions stables -.

On obtient finalement 16,2 g de produit passant entre 159 - I62° sous 4 mm; rendement par rapport à la cétone engagée : 58,4%; un résidu noirâtre important pèse 11 g.

La fraction hydrocarbonée cristallise bientôt et présente un début de fusion à 60°.

2°) <u>Autres exemples de cyclodéshydratation</u> :

- 36 g d'acide bromhydrique, préparés à partir de 30 cm_3 de brome technique, sont envoyés, bulle à bulle, pendant 8 heures dans le milieu réactionnel contenant 30 g de cétone brute en solution dans 100 cm_3 d'acide acétique; on laisse 24 heures à la glacière, à la même température de 8°, avant d'hydrolyser.

Après traitements habituels, on a finalement, à la distillation :

- entre 157° - I60°5, sous 3,5 mm I3,5 g hydrocarbure
- I60° - I67° 7 g cétone non transformée
- résidu 6 g

Rendement en hydrocarbure par rapport à la cétone mise en réaction : 49%; par rapport à la cétone ayant réagi : 6I%.

- On envoie 45 g d'acide bromhydrique (plus de 6 fois la quantité théorique) dans le milieu réactionnel contenant 20 g d'α-naphtyl-5 hexanone-2 en solution dans 100 cm3 d'acide acétique; durée de barbotage : 9 heures; après séjour à la glacière de 24 heures à la même température de 8°, on passe à l'hydrolyse; après traitements habituels, on recueille à la distillation, 3 fractions :

- E 4,5 : I64 - I68° 9 g hydrocarbure
- E 4,5 : I69 - I75° 4 g cétone non transformée
- résidu 4 g

La fraction hydrocarbonée cristallise bientôt et présente un point de fusion étalé entre 82 - 86°, au bain de mercure; recristallisée dans 50 cm3 d'alcool absolu, elle permet de séparer, après 24 heures à la glacière, 7,2 g fondant à 97 - 98°, sans dépression avec un échantillon de dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène, fondant à 99-100°.

Rendement de cyclisation par rapport à la cétone mise en jeu : 48,8%

Rendement de cyclisation par rapport à la cétone transformée: 6I,2%.

3°) <u>Séparation du dihydro-3-4 diméthyl-I-4 phénanthrène par cristallisation fractionnée de l'hydrocarbure dans l'alcool absolu</u>

5 g de fraction hydrocarbonée (F :> 60°) sont mis en solution dans 40 cm3 d'alcool et permettent de

séparer après 24 heures à la glacière, 3,75 g de produit fondant à 90 - 93° (rendement de cristallisation : 75%); une deuxième recristallisation dans 30 cm_3 d'alcool absolu donne 3,1 g fondant à 98 - 99°, sans dépression avec un échantillon de dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène fondant à 99 - 100°.

picrate du dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène:

On mélange à chaud, 1 g de produit fondant à 98 - 99°, en solution dans 8 cm_3 d'alcool absolu avec 1 g d'acide picrique en solution dans 7 cm_3 du même solvant : un précipité rouge se sépare bientôt. Après 12 heures à température de la salle, on sépare 1,65 g (rendement de précipitation : 82,5%) de produit rouge vif, fondant à I32 - I33°. Une première recristallisation dans 15 cm_3 d'alcool absolu amène ce point de fusion à I35 - I36°; une deuxième opération donne F : I36,5 - I37°.

4°) Essai de séparation du picrate du dihydro-1-2 diméthyl--1-4 phénanthrène au départ du résidu liquide de cristallisation fractionnée :

Ce picrate, préparé dans le chapitre suivant, fond à 87 - 88°.

On rassemble les filtrats de recristallisation de l'hydrocarbure brut et on évapore l'alcool aussi complètement que possible pour obtenir 1,7 g de produit; on en fait le picrate, en prenant un petit défaut d'acide picrique (1,6 g) dans 30 cm_3 d'alcool absolu; on sépare au bout de 48 heures à 8°, 1,3 g de produit rouge vif, fondant à II6 - 117°; après 3 recristallisations successives (10 cm_3 d'alcool absolu pour 1 g de produit) on obtient finalement 0,45 g fondant à 134 - I35°, sans dépression avec un échantillon du picrate du dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène.

Le filtrat de précipitation du picrate, amené par évaporation à froid, à la moitié de son volume initial, précipite encore 0,25 g de produit fondant entre 114 - II6°.

Par évaporation à fond, on n'obtient qu'un peu de produit rougeâtre mal cristallisé fondant dès 50°.

D - Cyclisation des méthyl-3 naphtyl-5 hexanones-2 :

I°) Cyclodéshydratation de la cétone brute :

On suit sensiblement le mode opératoire déjà décrit pour la naphtyl-5 hexanone-2 : 30 g de cétone en solution dans 100 cm_3 d'acide acétique glacial ont absorbé 48 g d'acide bromhydrique après 11 heures de barbotage; on garde 48 heures dans la glacière à la même température de 8 - 10°.

On recueille finalement à la distillation :

- entre I63 - I65° sous 4 mm, un liquide jaune qui ne cristallise que lentement, pesant I7 g : c'est l'hydrocarbure attendu.
- et entre 165 - I70°, 2 g de cétone non transformée

Un résidu noirâtre pèse 8 g.

Rendement en hydrocarbure par rapport à la cétone mise en jeu : 6I,5% et par rapport à la cétone transformée : 65,6%.

2°) Cyclodéshydratation de la méthyl-3 (α-naphtyl)-5 hexanone-2 :

20 g de cétone régénérée mise en réaction, dans 100 cm_3 d'acide acétique glacial avec 5I g d'acide bromhydrique, envoyés sur I2 heures, après 48 heures à la glacière, à la même température de [illegible], permettent d'obtenir finalement 12 g de fraction hydrocarbonée passant sous 4 mm entre 163 - 166°, à côté d'un résidu pesant 6 g environ.

Rendement : 64,8%.

Cette fraction cristallise assez rapidement pour donner un produit blanc, fondant entre 55 - 57° et après recristallisation de 3 g dans 30 cm_3 d'alcool absolu, permet d'isoler avec un rendement de 73%, 2,2 g de produit fondant à 66 - 67°; sans dépression avec un échantillon de dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène, préparé dans la troisième partie et fondant à 67°, picrate du dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène.

0,80 g de picrate rouge vif, préparé à partir de 0,55 g d'hydrocarbure (F : 66 - 67°) et de 0,55 g d'acide picrique dans 10 cm_3 d'alcool absolu, fond, avant recristallisation dans 10 cm_3 d'alcool absolu, à 98 - 99° et après à 100 - IOI°; pas de dépression du point de fusion par mélange avec un peu du picrate, préparé dans la troisième partie et fondant à : IOI,5 - I02.

Rendement de précipitation du picrate : 72,7%.

3°) Séparation du dihydro-3-4 triméthyl-I-2-4 phénanthrène par cristallisation fractionnée de l'hydrocarbure brut dans l'alcool absolu :

3 g mis en solution à chaud, dans 25 cm_3 d'alcool absolu, après 48 heures à 8 - 10° permettent de séparer 1,9 g fondant à 63 - 65°; rendement de séparation : 63%.

Une seconde recristallisation dans 20 cm_3 du même solvant, donne 1,5 g, fondant à : 66 - 67°.

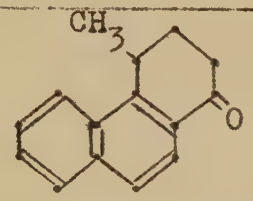
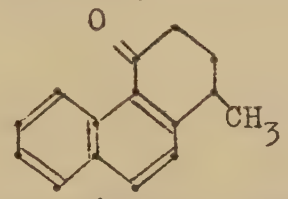
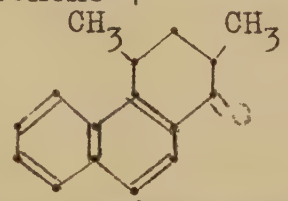
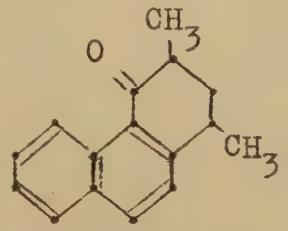
4°) Essai de séparation du picrate du dihydro-1-2 triméthyl-1-3-4- phénanthrène au départ du résidu de cristallisation fractionnée :

Le filtrat de cristallisation de l'hydrocarbure ci-dessus, évaporé à fond donne 0,85 g de produit visqueux sur lequel on forme le picrate en ajoutant 0,8 g d'acide picrique en solution dans 12 cm_3 d'alcool absolu chaud. La précipitation qui se fait à la longue à la glacière, permet de séparer 0,45 g fondant entre 8I - 83° - le picrate du dihydro-1-2 triméthyl-1-3-4 phénanthrène préparé dans la 3ème partie fond à 78 - 80°.

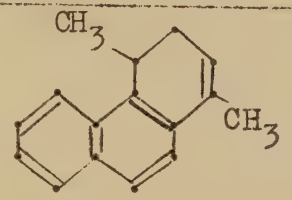
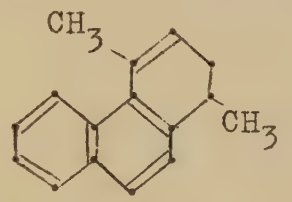
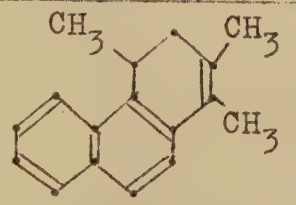
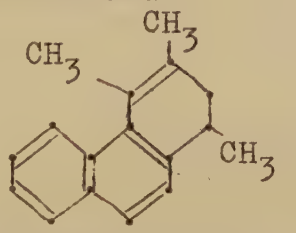
Après deux recristallisations successives dans l'alcool absolu, on sépare 0,I5 g fondant à 99 - 100°, sans dépression par mélange avec un peu du picrate du dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène.

Le résidu isolé après départ du solvant à froid est un produit rougeâtre visqueux.

CYCLISATION DES ACIDES NAPHTALENIQUES

Acides	Cétones	Constantes	Rendt de sépn. de l'isomère solide	
			H_2SO_4	PCl_5-$SnCl_4$
naphtyl-4 pentanoïques a) nitrobenzène b) dichloroéthane	 tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-I	F : 82-3° Semicarbazone : F : 226-7°	a-72,5%	
	 tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrénone-4	E : I78-80°/5 Semicarbazone: F : 2I0-1°	b-62,5%	b- 54,4%
méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques (dichloroéthane seul)	 tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1	F : 52° Dinitrophénylhydrazone : F : 235-6°	b-6I,6%	b- 50,3%
méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque	 tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1-3 phénanthrénone-4	E_5 : I84-6° Dinitrophénylhydrazone : F: (207-8° (2I4-5°		

CYCLISATIONS DES CETONES NAPHTALENIQUES

Cétones	Dihydro - phénanthrènes	Constantes	Rendements
naphtyl-5 hexanone-2	(1)  dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène	F : 99°5-100° picrate : I36°5-7°	a-de cyclisation:58,4% b-de séparation de l'isomère solide :75% c-de formation des picrates 1 : 82,5% 2 : 50%
	(2)  dihydro-1-2 diméthyl-1-4 phénanthrène (non isolé)	$E_{2,5}$ = I44-6° picrate : 88-9°	
méthyl-3 naphtyl-5 hexanone-2	(3)  dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène	F : 67° picrate : IOI°5-2°	a- 64,8% b- 63% c- 3 : 72,7% 4 : 35%
	(4)  dihydro-1-2 triméthyl-1-3-4 phénanthrène (non isolé)	E_5 : I62-3° picrate : 78-80°	

T R O I S I E M E P A R T I E

SYNTHESES de POLYALCOYLPHENANTHRENES

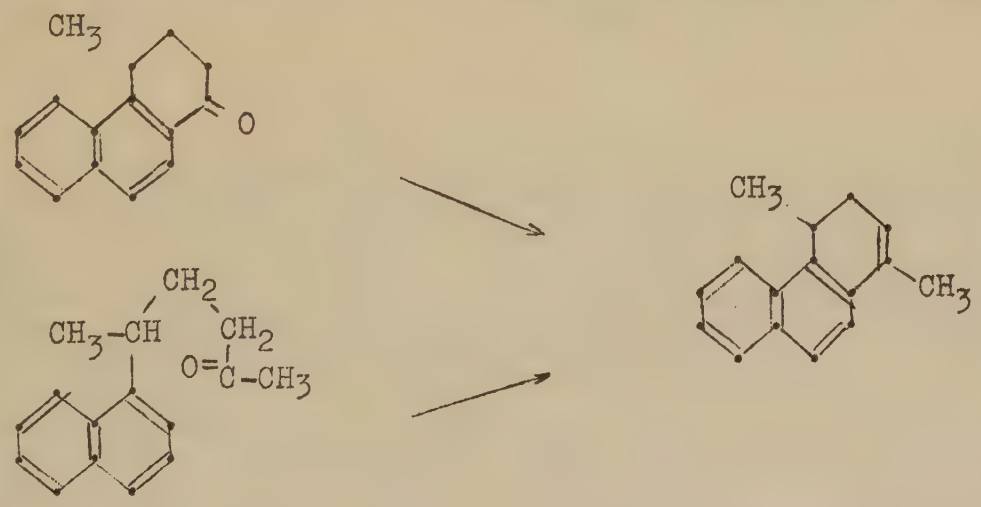
I - GENERALITES

Sous l'action d'un réactif magnésien, une phénanthrénone donne un alcool tertiaire, qui sans précautions particulières, se déshydrate, au moins partiellement, en dihydrophénanthrène; cette transformation peut-être complétée par chauffage modéré en présence d'acide formique.

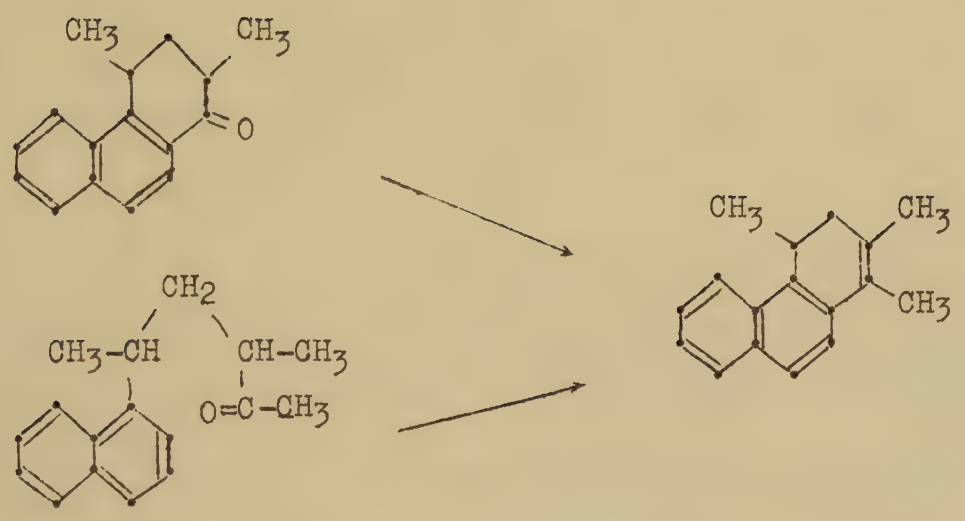
Ces produits déshydrogénés sur soufre, donnent aisément les phénanthrènes correspondants.

Nous venons de voir que la cyclodéshydratation des alcoyl-3 naphtyl-5 hexanones-2, conduit également à des dihydrophénanthrènes; il était donc intéressant de choisir les esters et les cétones γ-éthyléniques, mis à condenser avec le naphtalène de manière à obtenir en fin de réactions, les mêmes polyalcoyls-phénanthrènes, ce qui tout en conférant au présent travail une certaine unité, mettait à même de confirmer les 2 modes de condensation l'un par l'autre.

Ainsi, tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-1 et α -naphtyl-5 hexanone-2 conduisent-elles au même



dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène; de même, tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1 et méthyl-3 (α -naphtyl)-5 hexanone-2 permettent de préparer le même dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène.

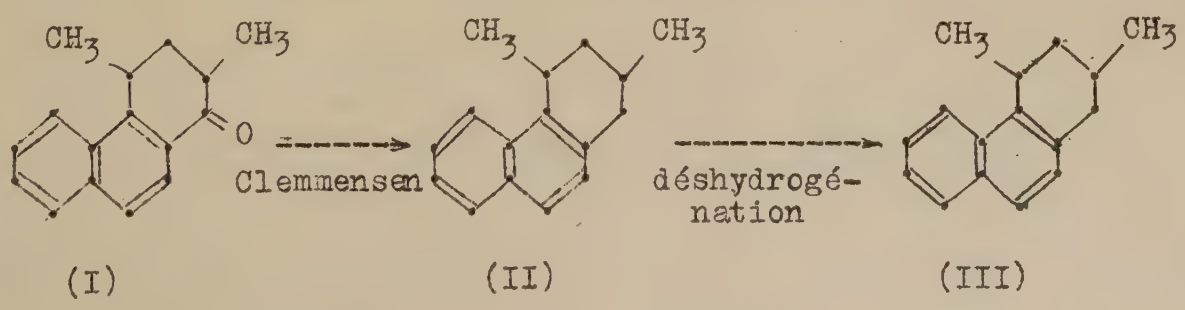


Les six dihydrophénanthrènes et les deux triméthylphénanthrènes ainsi préparés, difficilement accessibles par d'autres voies, étaient inconnus.

Ce chapitre met en outre la dernière main à la démonstration de l'isomérie naphtalénique, en apportant la preuve de la structure des méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques et partant celle de la méthyl-3 (α -naphtyl)-5 hexanone-2 et une confirmation supplémentaire de celles, déjà démontrées, des naphtyl-4 pentanoïques et naphtyl-5 hexanones-2.

En effet :

I°) Une réaction de Clemmensen suivie d'une déshydrogénation sur soufre, permet d'obtenir avec un bon rendement final, le diméthyl-2-4 phénanthrène (caractérisé par son point de fusion et celui de son picrate) au départ de la cétone, F : 52°; ce qui identifie celle-ci à la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1 dérivant par cyclisation du méthyl-2 (α -naphtyl)-4 pentanoïque :

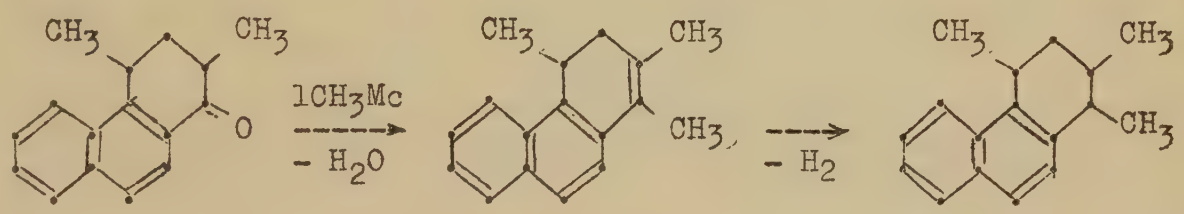


(I) diméthyl-2-4 tétrahydro-1-2-3-4 phénanthrénone-1

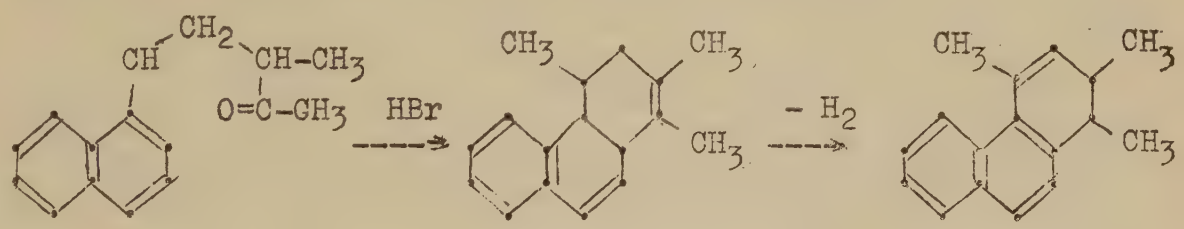
(II) diméthyl-2-4 tétrahydro-1-2-3-4 phénanthrène

(III) diméthyl-2-4 phénanthrène

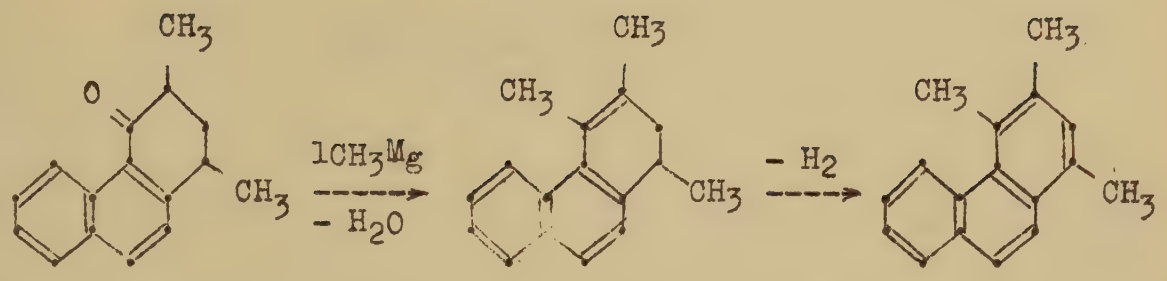
2°) Par la voie classique (magnésien, déshydratation et déshydrogénation sur soufre), nous avons préparé au départ de cette même cétone le dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène puis le triméthyl-1-2-4 phénanthrène, caractérisés par la constance de leurs points de fusion et l'analyse élémentaire :



Ce phénanthrène est également obtenu par déshydrogénation sur soufre du dihydrophénanthrène provenant de la cyclisation par l'acide bromhydrique, du produit de condensation du naphtalène et de la méthylallylacétone :



3°) La tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1-3 phénanthrénone-4, préparée dans la seconde partie de ce travail, par une voie ne laissant pas de doute sur sa constitution, avait permis de caractériser cette individualité par le point de fusion de sa dinitrophénylhydrazone; une seconde preuve de l'existence de cet isomère est apportée par sa transformation en triméthyl-1-3-4 phénanthrène, identique à celui préparé au départ de la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1-3 phénanthrénone-4 par la suite des réactions suivantes :



Pour ce faire, nous avons mis à réagir le résidu de cristallisation fractionnée qui nous a donné la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1 avec l'iodure de méthylmagnésium : l'hydrocarbure obtenu cristallise partiellement à la longue, dans l'alcool absolu; on sépare ces cristaux qu'on identifie par leur point de fusion au dihydro-3-4 triméthyl-I-2-4 phénanthrène; ce qui confirme que le résidu visqueux provenant de la cristallisation renferme encore une proportion notable de la cétone solide.

Le résidu liquide, obtenu après évaporation du filtrat, mis à déshydrogéner, fournit après cristallisation fractionnée, une individualité principale : le triméthyl-1-3-4 phénanthrène et avec un rendement bien moindre, un peu du triméthyl-1-2-4 phénanthrène - ce qui implique, une seconde fois qu'il restait une proportion assez importante de cétone solide dans le liquide résiduel : on ne peut pas prétendre à la séparation rigoureuse d'un solide d'avec un liquide quand ces deux individualités sont isomères et présentent par suite des solubilités voisines dans un solvant donné; seule l'individualité solide peut être caractérisée, directement, avec rigueur, après un nombre fini de recristallisations.

En tenant compte des rendements de séparation des 2 isomères au cours des cristallisations fractionnées, auxquelles ont donné lieu les produits cétonique, dihydrophénanthrénique et phénanthrénique, on peut montrer que la proportion de l'isomère α dans l'acide méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïque est voisine de 70%.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous rangerons sous une même rubrique, les suites de réactions qui conduisent finalement au même phénanthrène :

A - Préparation du diméthyl-1-4 phénanthrène :

Cet hydrocarbure a été préparé au départ :

- de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-1
- de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrénone-4
- du mélange de ces deux cétones, constitué par le produit brut de cyclisation des naphtyl-4 pentanoïques
- et du produit brut de cyclisation des naphtyl-5 hexanones-2

I°) Au départ de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-1 :

a) Action de l'iodure de méthyle - magnésium :

Elle conduit finalement au dihydro-3-4 diméthyl-I-4 phénanthrène.

Le réactif magnésien est préparé à partir de 3,7 g de magnésium, 100 cm^3 d'éther anhydre et 27 g d'iodure de méthyle; lorsque l'addition de la solution éthérée de l'halogénure est terminée, on chauffe le ballon à l'aide d'une lampe électrique pendant 20 minutes.

On refroidit ensuite autour de 0° par un bain de glace et de sel et on introduit lentement, sous agitation; 2I g de tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-1 en solution dans 100 cm^3 de benzène. Chaque goutte en tombant dans la solution magnésienne provoque un trouble blanc et à

la fin de l'addition, il s'est formé un abondant précipité blanc; on porte à la glacière pendant une nuit avant d'hydrolyser sur glace et acide chlorhydrique.

La partie organique est lavée à l'eau, au carbonate de sodium en solution à 10% et finalement avec un peu de solution de bisulfite de sodium pour éliminer la coloration due à l'iode; après séchage sur carbonate de potassium anhydre, le solvant est évaporé et le résidu traité par 80 cm^3 d'acide formique à 96 - 98% : le dihydrophénanthrène se sépare aussitôt sous forme d'un liquide incolore, dense. On termine la déshydratation par chauffage de 30 minutes au bain-marie à 40° sous agitation. On dilue ensuite avec 300cm^3 d'eau, extrait à l'éther et lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. Après distillation de l'éther, la rectification du résidu donne 18 g de dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène, distillant entre 16I - I63°C sous 6 mm; rendement : 83%.

Recristallisation : 2 g d'hydrocarbure dissous dans 15 cm^3 d'alcool absolu, donnent après une nuit à la glacière à - 10°, 1,7 g de produit bien blanc, fondant à 99 - 100°C.

$C_{16}H_{16}$		calculés	trouvés
	C%	92,25	9I,66
	H%	7,75	7,69

Picrate : préparé au départ de 1,5 g d'hydrocarbure et de 1,6 g d'acide picrique dans 30 cm^3 d'alcool absolu, avec un rendement de 78%, il se présente sous forme de petits cristaux rouge vif, fondant au bain de mercure à I36,5 - I37°C après recristallisation dans 20 cm^3 d'alcool absolu.

b) Déshydrogénation sur soufre :

Elle confirme la structure de l'hydrocarbure en le transformant en diméthyl-1-4 phénanthrène.

On chauffe au bain d'huile entre I80 - 2I0°C, pendant 3 heures les quantités théoriques d'hydrocarbure (10g) et de fleur de soufre (1,4 g); la fin de réaction est indiquée par la cessation du dégagement d'acide sulfhydrique.

On passe directement à la distillation sous vide: on sépare une première fraction peu importante pesant 0,7 g et correspondant à de l'hydrocarbure non transformé à côté d'un peu de soufre puis on recueille, sensiblement en palier, entre 182 - I86°C sous 6 mm, 7,7 g de produit qui cristallise rapidement; le résidu noirâtre est négligeable.

Rendement de déshydrogénation : 77,5%.

Recristallisation : on reprend la totalité du produit par 70 cm³ d'alcool absolu et on sépare après une nuit à la glacière 6 g de produit fondant vers 47 - 49°C; une deuxième recristallisation sur 3 g de produit livre finalement 2,5 g fondant à 49,5 - 50° , comme indiqué dans la littérature (24) pour le diméthyl-1-4 phénanthrène.

Picrate : formé avec un rendement de 88%, au départ de 2,5 g de produit et 2,6 g d'acide picrique dans 45 cm³ d'alcool absolu, en petits cristaux orangés, fondant après recristallisation à I42 - I43°C; on donne (24) F : I43° dans la littérature.

2°) Au départ de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrénone-4 :

a) Préparation du dihydro-1-2 diméthyl-1-4 phénanthrène

2 g de cétone, 3,7 g de magnésium, 27 g d'iodure de méthyle permettent d'obtenir en fin de réaction 16,5 g de dihydro-1-2 diméthyl-1-4 phénanthrène, passant entre 144 - I46°C sous 3 mm; rendement 78%.

Le produit abandonné à lui-même ou dissous dans l'alcool absolu et porté à la glacière, ne cristallise pas.

$C_{16}H_{16}$		calculés	trouvés
	C%	92,25	9I,55
	H%	7,75	7,67

Picrate : formé avec un rendement de 50%, au départ de 2,1 g d'hydrocarbure et 2,2 g d'acide picrique dans 30 cm³ d'alcool absolu, il ne précipite que lentement pour donner finalement 2,1 g de produit rouge vif, fondant après recristallisation dans l'alcool absolu à 88 - 89°C.

b) Diméthyl-1-4 phénanthrène :

8 g de l'hydrocarbure liquide, I,25 g de fleur de soufre après un chauffage de 3 heures entre I80 - 2I0°C, conduisent finalement à 5,5 g de diméthyl-1-4 phénanthrène, fondant après recristallisation à 49°5 - 50°C; rendement : 69%. Pas de dépression du point de fusion du mélange.

3°) Au départ du produit de cyclisation des naphtyl-4 pentanoïques :

La cétone brute réagit avec l'iodure de méthylmagnésium (rendement 72%) pour donner le mélange des dihydrophénanthrènes correspondants; ceux-ci mis à déshydrogéner sur soufre, avec un rendement de 68%, donnent uniquement le diméthyl-1-4 phénanthrène attendu.

4°) Au départ du produit de cyclodéshydratation des naphtyl-5 hexanones-2 :

La déshydrogénation sur soufre (rendement 73%) conduit également au seul diméthyl-I-4 phénanthrène.

B - Préparation du méthyl-4 éthyl-1 phénanthrène :

a) Dihydro-3-4 méthyl-4 éthyl-1 phénanthrène :

I4 g de tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrènone-1, 3,5 g de magnésium, I8 g de bromure d'éthyle conduisent à 12 g de dihydro-3-4 méthyl-4 éthyl-1 phénanthrène, liquide incolore passant entre 158 - I60°C sous 5 mm; rendement : 8I%.

Recristallisation : 4 g mis en solution, à chaud, dans 35 cm³ d'alcool absolu, après 48 heures à la glacière à - 10°, permettent de séparer 3,1 g de cristaux incolores, fondant à 45°5 - 46°C.

$C_{17}H_{18}$		calculés	trouvés
	C%	9I,83	9I,46
	H%	8,I6	8,I0

Picrate : se forme avec un rendement de 70%, au départ de 1 g de produit, 1 g d'acide picrique dans 20 cm^3 d'alcool absolu, en beaux cristaux rouge vif, fondant après recristallisation dans 15 cm^3 d'alcool absolu à II8 - II8°5.

b) Méthyl-4 éthyl-1 phénanthrène :

9 g d'hydrocarbure liquide, 1,I5 g de fleur de soufre, chauffés pendant 3 heures entre I80 - 220°c, conduisent finalement à 6,3 g d'une fraction liquide passant sous 4 mm entre 179 - I83°c; rendement : 62%.

Le produit abandonné à lui-même, ou repris par l'alcool absolu ne cristallise pas; il est d'ailleurs décrit comme un liquide.

Picrate : formé avec un rendement de 72%, se présente sous forme de cristaux orangé et fondant après recristallisation à I03 - I04° comme indiqué dans la littérature (22).

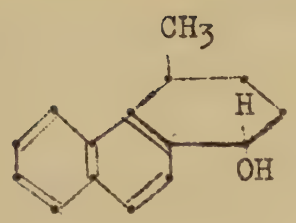
C - Préparation du méthyl-4 phénanthrène :

a) tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénol-1 :

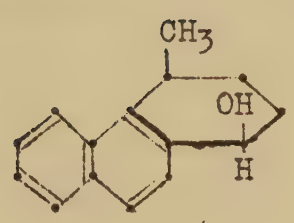
L'hydrogénation de 12 g de tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-1, à température de la salle, en présence de 8 g de nickel Raney, est pratiquement complète au bout de 25 minutes; 11 g de produit solide sont récupérés après séparation du catalyseur et évaporation du solvant.

Recristallisation : 4 g sont dissous à chaud dans un mélange de 6 cm^3 de benzène et de 30 cm^3 d'éther de pétrole; au bout de 48 heures à température de la salle, on sépare 2,9 g de produit fondant à II9 - I22°c; une 2ème recristallisation élève l'intervalle de fusion à I23 - I25°c et une 3ème purification dans le même mélange solvant donne finalement 1,4 g fondant plus nettement à I26 - I27°c.

La difficulté d'obtention d'un point de fusion net s'explique sans doute par l'existence des 2 isomères bayeriens prévisibles :



dérivé trans.



dérivé cis.

$C_{15}H_{16}O$		calculés	trouvés
	C%	84,86	84,85
	H%	7,59	7,67

b) <u>dihydro-3-4 méthyl-4 phénanthrène</u> :

8 g de l'alcool secondaire ci-dessus, fondant entre II9 - I22°C sont chauffés vers I50° pendant 45 minutes avec 6 cm³ d'acide phosphorique à 60°Bé; on obtient finalement 4,2 g de produit passant entre I30 - I35°C sous 4 mm; rendement : 57%.

<u>Recristallisation</u> : ces 4,2 g sont mis en solution à chaud, dans 40 cm³ d'alcool absolu, on sépare après 24 heures à la glacière à 10°, 3,1 g de produit fondant entre 8I - 84°; on reprend par 30 cm³ du même solvant et on sépare dans les mêmes conditions 2,4 g fondant entre 84 - 86°C; une troisième recristallisation dans 25 cm³ d'alcool absolu, permet d'obtenir 1,9 g de produit bien blanc, fondant nettement à 86,5 - 87°.

$C_{15}H_{12}$		calculés	trouvés
	C%	92,73	92,26
	H%	7,27	7,28

c) <u>méthyl-4 phénanthrène</u> :

6 g d'hydrocarbure ci-dessus (avec 0,95 g de soufre), fondant à 8I - 84°C, chauffés pendant 3 heures entre I80 - 220°C conduisent finalement à 2,7 g de liquide faiblement jaune, passant entre I55 - I60° sous 4,5 mm; rendement : 45%.

La recristallisation dans 25 cm^3 d'alcool absolu donne 2 g fondant vers 46 - 48°; une nouvelle purification dans 20 cm^3 de solvant fournit 1,6 g, fondant à 50 - 5I°c, comme indiqué dans la littérature (25).

Picrate : orangé clair, formé avec un rendement de 66% à partir de 0,5 g de produit et 0,55 g d'acide picrique dans 15 cm^3 d'alcool absolu; fond après recristallisation dans 10 cm^3 d'alcool absolu à I42,5 - I43°5 - on donne F : I43 - I43°,5 dans la littérature (25) -

D - Préparation du diméthyl-2-4 phénanthrène :

a) tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrène :

Dans un ballon de 1000 cm^3, on place 14 g de tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1 (fondant à 5I - 52°c), 90 g de poudre de zinc, amalgamé par trituration avec 40 cm^3 d'une solution de chlorure mercurique à 5%, 50 cm^3 de toluène, 15 cm^3 d'eau et 55 cm^3 d'acide chlorhydrique; on chauffe à bon reflux pendant 30 heures.

Après traitements habituels, on obtient finalement 10,3 g d'une fraction incolore, passant entre I5I - I53°c sous 4 mm. Rendement : 78,6%.

Recristallisation : 1,6 g dans 6 cm^3 d'alcool absolu, après une nuit à la glacière à 8 - 10°, permet de séparer 1,3 g de produit fondant nettement à 67°c.

$C_{I6}H_{I8}$	calculés	trouvés
C%	9I,38	9I,39
H%	8,62	8,66

Picrate : 0,55 g d'hydrocarbure et 0,5 g d'acide picrique dans 10 cm^3 d'alcool absolu, conduisent à 0,9 g (rendement de précipitation : 85,7%) orangé clair, fondant à 111 - 112°. Après recristallisation de 0,5 g dans 5 cm^3 d'alcool absolu, on note F : II2°5 - II3°.

b) diméthyl-2-4 phénanthrène :

Les quantités théoriques de tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrène (7 g) et de fleur de soufre (2,I5g) sont chauffés pendant 6 heures entre 190 - 220°. A la

distillation, on sépare :

- 2,3 g passant entre 137 - 175°C sous 4 mm et correspondant à de l'hydrocarbure non transformé à côté d'un peu de soufre.

- 3,5 g distillant sensiblement en palier entre 177 - 181° sous 4 mm et qui cristallisent rapidement : c'est le diméthyl-2-4 phénanthrène. Rendement : 50%.

- un résidu noirâte solide resté dans le ballon.

Recristallisation : 2,9 g dissous dans 30 cm³ d'alcool absolu, après une nuit à la glacière à 8 - 10°C, donnent 2,2 g fondant à 110 - 111°C - on donne F : 111° dans la littérature (32).

Picrate : formé avec un rendement de 90% en cristaux rouge clair, fondant à 138 - 9°, après une recristallisation dans l'alcool absolu, comme indiqué dans la littérature.

E - Préparation du triméthyl-1-2-4 phénanthrène :

1°) dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène :

a) au départ de la tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1 :

11,5 g de cétone, 2,5 g de magnésium, 17 g d'iodure de méthyle sont mis en réaction en milieu éthéro-benzénique; après traitements habituels, on obtient avec un rendement de 84%, une fraction liquide, passant entre 170 - 172°C sous 5 mm.

Recristallisation : le produit resté probablement en surfusion cristallise brusquement.

A la solution de 0,55 g de l'hydrocarbure dans 2 cm³ d'éther de pétrole, l'addition de 3 cm³ d'alcool absolu permet de séparer 0,3 g fondant à 66 - 67°; la recristallisation dans 5 cm³ d'alcool absolu, donne finalement 0,1 g fondant nettement à 67°C.

$C_{16}H_{18}$		calculés	trouvés
	C%	91,84	91,66
	H%	8,16	8,18

Picrate : formé avec un rendement de 88% au départ de 1,5 g de produit et de 1,5 g d'acide picrique en solution dans 20 cm³ d'alcool absolu : c'est un produit rouge vif, fondant après recristallisation dans l'alcool absolu à 101°,5 - 102°C.

b) le dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène est également obtenu par cyclisation du produit de condensation de la méthylallylacétone et du naphtalène. (Cf. 2ème partie).

2°) Triméthyl-1-2-4 phénanthrène :

Le chauffage à 180° - 210°C pendant 3 heures, de 10,3 g de dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène avec 1,35 g de fleur de soufre, permet de recueillir 7,6 g d'une fraction passant sous 5 mm entre 201 - 205°. Rendement : 74%.

Recristallisation : on dissout la totalité du produit dans 80 cm³ d'alcool absolu chaud; après une nuit à la glacière à 8 - 10°, on sépare 5,8 g de produit fondant entre 55 - 56°C.

Une deuxième recristallisation portant sur 3 g de produit, dans 25 cm³ d'alcool absolu, donne finalement 2,4 g fondant nettement entre 55°,5 - 56°.

$C_{17}H_{16}$		calculés	trouvés
	C%	92,68	92,58
	H%	7,32	7,32

Picrate : orange clair, formé avec un rendement de 83%, au départ de 0,5 g d'hydrocarbure dans 10 cm³ d'alcool absolu; fond après recristallisation à : 150°,5 - 151°C.

F - Préparation du triméthyl-1-3-4 phénanthrène :

a) dihydro-1-2 triméthyl-I-3-4 phénanthrène :

9,5 g de tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1-3 phénanthrénone-4, 2,5 g de magnésium et 17 g d'iodure de méthyle permettent d'obtenir finalement 8 g de fraction liquide passant entre I63 - I65° sous 4 mm; rendement : 85%.

Abandonné à lui-même, ou repris par un peu d'alcool absolu, le produit reste liquide.

Picrate : on met en présence 1 g de produit en solution dans 5 cm³ d'alcool absolu et 1 g d'acide picrique en solution dans 7 cm³ de ce même solvant : il y a virage immédiat au rouge mais la précipitation incomplète ne permet de séparer à la longue que 0,7 g de picrate rouge brun, fondant à 78 - 80°c; rendement de précipitation : 35%.

Dans le but de le purifier, on dissout le produit dans 7 cm³ d'alcool absolu chaud et on sépare au bout d'une nuit à la glacière à 10°c, 0,27 g de produit brun jaune, fondant vers I04 - I06°c; une nouvelle recristallisation dans 5 cm³ d'alcool absolu donne 0,I5 g de produit jaune - clair, fondant à 116 - II8°c.

Ces faits s'expliquent par la décomposition du picrate peu stable et une dernière cristallisation permet d'obtenir le point de fusion de l'acide picrique, F : I22 - I23°c.

b) triméthyl-1-3-4 phénanthrène :

7 g de l'hydrocarbure ci-dessus, chauffés avec 1 g de fleur de soufre, pendant environ 3 heures, entre I80 - 2I0°c, permettent de recueillir 5,5 g d'une fraction passant sous 4,5 mm, entre 192 - I96°c; rendement : 79%.

Recristallisation : le produit qui cristallise de lui-même, fond entre 85 - 88°c, au bain de mercure; on le dissout dans 50 cm³ d'alcool absolu chaud : il y a prise en masse par retour à la température ordinaire; au bout de 6 heures à température de la salle, on sépare 3,9 g, fondant à 93 - 94°c.

Une nouvelle recristallisation dans 30 cm³ d'alcool absolu donne 3,1 g fondant nettement à 94°c.

$C_{17}H_{16}$		calculés	trouvés
	C%	92,68	92,67
	H%	7,32	7,39

Picrate : orangé clair, formé avec un rendement de 90%, au départ de 0,5 g d'hydrocarbure (F : 94°) et 0,5 g d'acide picrique dans 12 cm³ d'alcool absolu, il fond à 115 - II6°C. Par recristallisation de 0,5 g dans 6 cm³ d'alcool absolu, on note finalement F : II5°5 - II6°C.

G - Préparation des triméthyl-1-2-4 et triméthyl-1-3-4 phénanthrènes au départ du résidu de cristallisation fractionnée du produit de cyclisation de méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïque

I°) Dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 et dihydro-1-2 triméthyl-1-3-4 phénanthrènes :

a) réaction magnésienne :

Par action de la solution éthérée (200 cm³) d'iodure de méthylemagnésium, préparé au départ de 8,9 g de magnésium et 6,5 g d'iodure de méthyle, sur la solution benzénique (200 cm³) du résidu cétonique, on prépare 3I g d'une fraction incolore passant entre 163 - I65°C sous 4 mm; rendement : 73%.

b) séparation du dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu :

Ces 3I g sont dissous, à chaud, dans 100 cm³ d'alcool absolu; après refroidissement à température ordinaire, on ensemence avec quelques cristaux de dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène : la cristallisation amorcée se poursuit lentement à la glacière pendant 48 heures; on sépare au bout de ce laps de temps 7,1 g de produit fondant dès 59°; après recristallisation dans 30 cm³ d'alcool absolu, on note un point de fusion de 65 - 66°C, sans dépression avec un peu de produit pur, fondant à 67°C.

2°) Triméthyl-1-3-4 et triméthyl-1-2-4 phénanthrènes :

a) déshydrogénation sur soufre :

I6,1 g du résidu de cristallisation fractionnée ci-dessus, sont chauffés avec 2,2 g de fleur de soufre, pendant 5 heures, entre 180 - 2I0°C; on a finalement 10,4 g de fraction intéressante passant entre I90 - I96°C sous 4 mm; rendement : 65%.

b) séparation des triméthyl-1-3-4 et triméthyl-1-2-4 phénanthrènes par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu :

La dissolution à chaud, de la totalité de la fraction phénanthrénique dans 85 cm³ d'alcool absolu permet de séparer, après 24 heures à température de la salle, 5,8 g fondant dès 73°C; le filtrat précipite au bout d'un séjour de 48 heures à la glacière à 8 - I0°C, 2,6 g de produit fondant dès 42°C; après évaporation du solvant, le résidu se présente comme un produit visqueux.

Rendement global de précipitation : 80,7%.

Le premier jet, mis en solution dans 50 cm³ d'alcool absolu, après 6 heures, à température de la salle, permet de séparer 3,3 g fondant au-dessus de 86°C; une seconde recristallisation conduit à 1,7 g fondant à 92 - 93°C, seul ou mélangé avec un peu de triméthyl-1-3-4 phénanthrène fondant à 94°; le picrate correspondant fond également au point.

Cette fraction renferme donc une majorité de cet hydrocarbure à côté d'un peu de triméthyl-1-2-4 phénanthrène qui suffit à abaisser notablement son point de fusion.

Le second jet, mis en solution dans 30 cm³ d'alcool absolu, après 48 heures à température de la salle, précipite 1,4g fondant entre 5I - 53°C; une deuxième purification dans le même solvant fournit 0,6 g fondant à 54 - 55°C seul ou mélangé à un peu de triméthyl-1-2-4 phénanthrène fondant à 55,5 - 56°C; le picrate correspondant fond également au point.

Cette deuxième fraction correspond donc essentiellement à du triméthyl-1-2-4 phénanthrène avec un peu de son isomère, le triméthyl-1-3-4 phénanthrène.

c)* détermination quantitative de la proportion de l'isomère α dans le mélange des méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques

En première approximation, on peut regarder les poids des fractions principales ci-dessus, comme représentant les proportions des 2 isomères dans le produit de déshydrogénation; ce qui donnerait 50,3% de triméthyl-1-3-4 phénanthrène et 29,2% de triméthyl-1-2-4 phénanthrène. On assigne une limite supérieure à la teneur en ce dernier en choisissant le complément à 100, de celle du premier, soit 3I %.

Or la cristallisation fractionnée de la cétone obtenue par action du pentachlorure de phosphore et du tétrachlorure d'étain sur le méthyl-2-naphtyl-4 pentanoïque (rendement : 95%) permet de séparer 50,3% du dérivé de cyclisation de l'isomère α , tandis que la réaction magnésienne sur le résidu de cette opération fournit encore 23% de dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène dérivant de ce même acide.

Nous sommes donc en mesure de calculer une limite maximum de la proportion du dérivé α dans le mélange des méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques.

En effet, l'obtention de 23% de dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène, indique qu'il existait encore dans le résidu 23 (100 - 50,3) = II,4% du dérivé de cyclisation du méthyl-2 (α-naphtyl)-4 pentanoïque; de même, l'obtention de 3I% de triméthyl-1-2-4 phénanthrène prouve, qu'il subsistait, en outre : 3I (100 - (50,3 + II,4)) = II,9% de cette même individualité, soit au total :

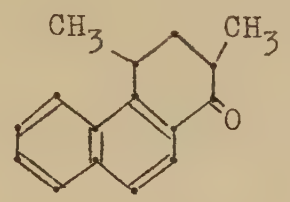
$$50,3 + II,4 + II,9 = 73,6\%$$

Discussion : Les approximations faites, les rendements plus ou moins bons des réactions et la supposition que les deux isomères présentent une réactivité égale, ne permettent pas d'attacher une précision bien grande à ce résultat; il ne peut donner qu'un ordre d'idée : la réaction de condensation du méthylallylacétate d'éthyle sur le naphtalène en solution dichloroéthanique conduirait à une proportion plus grande d'isomère α que celle de l'allylacétate d'éthyle.

* Cf. tableau ci-contre

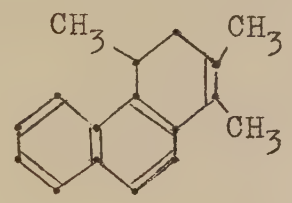
Méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques

Cristallisation fractionnée du produit de cyclisation par PCl_5-$SnCl_4$ ⟹ Résidu



F : 5I - 52°

Rendt.de séparation:50,4%



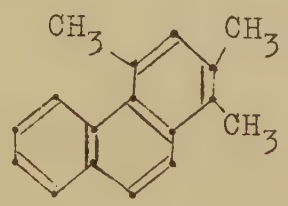
F : 99 - I00°

Rendt.de séparation : 3I%

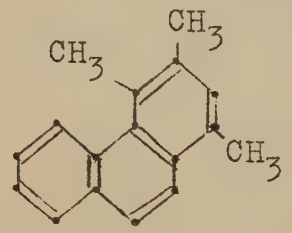
(Crist.fract.du produit (de condensation avec $1CH_3Mg$

Résidu

Crist.fract.du produit de déshydrogénation

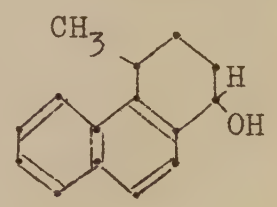
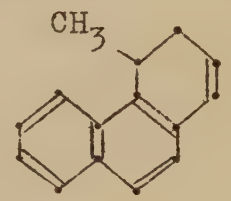
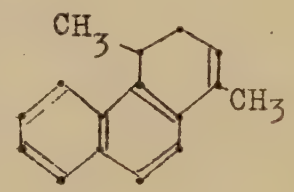
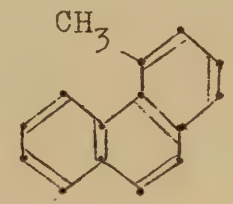
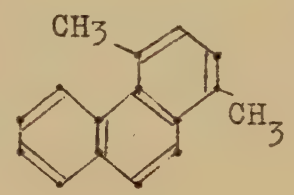


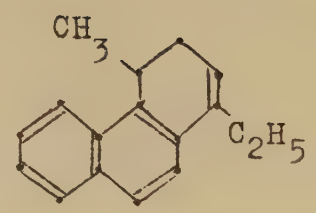
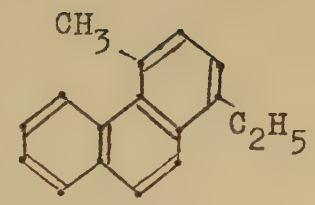
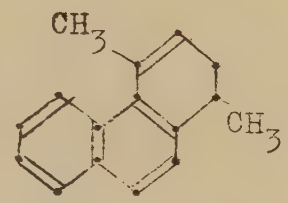
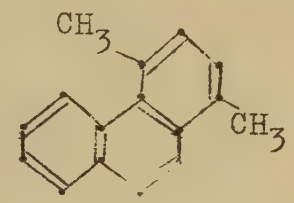
F : 54°
rendt.de séparation:29,7%

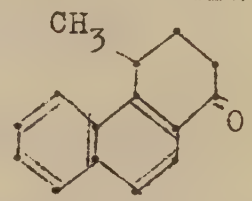


F : 94°
rendt.de séparation :69%

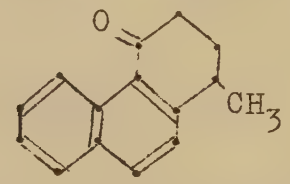
III° PARTIE - TABLEAU SYNOPTIQUE

Phénanthrénones	Réduction	Déshydratation	Rendt	Déshydrogénation	Rendt
I	 tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénol -1 H_2 - Ni 1 CH_3Mg BrC_2H_5Mg	 dihydro-3-4 méthyl -4 phénanthrène  dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène	57% 83%	 méthyl-4 phénanthrène  diméthyl-2-4 phénanthrène	45% 77,5%

II	$1CH_3Mg$ →	 dihydro-3-4 méthyl -4 éthyl-1 phénanthrène	81%	 méthyl-4 éthyl-1 phénanthrène	62%
		 dihydro-1-2 diméthyl-1 -4 phénanthrène	78%	 diméthyl-1-4 phénanthrène	69%

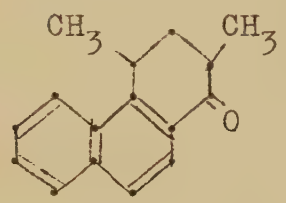
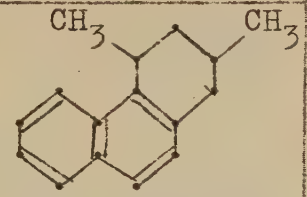
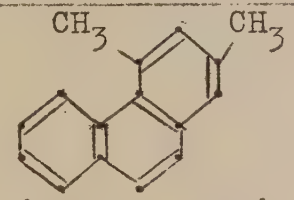
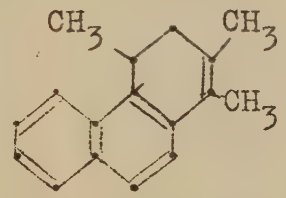
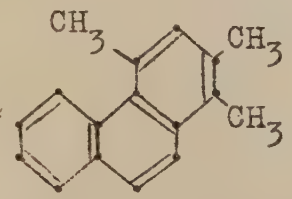
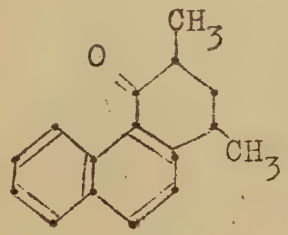
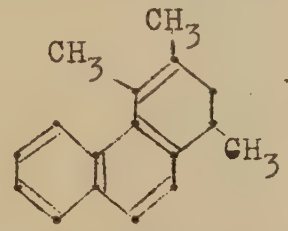
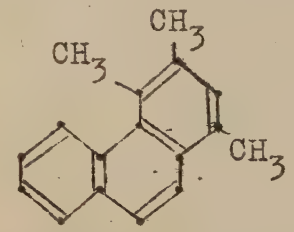
I = 

tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-1

II = 

tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-1 phénanthrénone-4

III° PARTIE (suite)

Phénanthrénones	Réductions	Rendt	Déshydrogénations	Rendt
	Clemmensen →  tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrène F:67°;picrate F:II2°3°	78,6%	 diméthyl-2-4 phénanthrène, F:111; picrate F: I38-9°	50%
	1CH3Mg →  dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène - F:67°;picrate F:IOI,5-2°	84%	 triméthyl-1-2-4 phénanthrène; F : 56; picrate: I50,5-I°	74%
	1CH3Mg →  dihydro-1-2 triméthyl-1-3-4 phénanthrène - picrate : F:78-80°	85%	 triméthyl-1-3-4 phénanthrène - F: 94°; picrate : II5,5-6°	79%

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la condensation de deux esters et de deux cétones γ-éthyléniques :

- pentène-4 oate d'éthyle et méthyl-2 pentène-4 oate d'éthyle,

- hexène-5 one-2 et méthyl-3 hexène-5 one-2

avec le naphtalène et son application à des synthèses en séries phénanthréniques nous a permis de mettre en relief les points principaux suivants :

I. Le naphtalène s'additionne sur la liaison éthylénique de composés carbonylés γ-éthyléniques en solution tant nitrobenzénique que dichloroéthanique.

Si dans le nitrobenzène, la réaction du naphtalène avec le pentène-4 oate d'éthyle ne permet pas de dépasser 45% de rendement, celui-ci peut atteindre 85% quand les diverses condensations sont menées dans le dichloroéthane symétrique sauf en ce qui concerne la méthyl-3 hexène-5 one-2 avec laquelle il ne s'élève pas au-dessus de 48%.

2. La structure des composés ainsi préparés démontre que le groupement naphtyle s'est fixé sur le carbone porteur de la double liaison, situé en γ de la fonction oxygénée.

3. L'isomérie naphtalénique a été particulièrement bien étudiée avec les α - et β - naphtyl-4 pentanoïques dont les sels de S-benzylisothiouronium permettent la séparation et le dosage avec une bonne précision : l'isomère β entrerait dans la constitution du mélange pour une proportion voisine de 26% quand la réaction est conduite dans le nitrobenzène et pour 35% dans le cas du dichloroéthane; ce qui montre une fois de plus l'influence du moment dipolaire du solvant sur l'orientation de la fixation d'un substituant sur le noyau naphtalénique.

- Les résultats de cristallisations fractionnées

effectuées sur les dérivés des méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques indiquent que dans le chlorure d'éthylène, le taux de l'isomère α serait voisin de 70%.

- La proportion de ce dernier dans le produit de condensation de l'hexène-5 one-2 et du naphtalène serait au moins de 90% si l'on tient compte des résultats de l'oxydation hypochloreuse et les rendements de cristallisation fractionnée de la semicarbazone et du produit de cyclodéshydratation de la cétone naphtalénique.

- L'étude de ces rendements dans le cas de la méthyl-3 hexène-5 one-2 indiquerait une teneur en méthyl-3 α-naphtyl-5 hexanone-2, au moins aussi élevée.

4. La cyclisation des alcoyl-2 naphtyl-4 pentanoïques, faite avec d'excellents rendements permet de passer aisément aux tétrahydrophénanthrénones, puis à l'aide de réactions variées de réduction (magnésiens, hydrogénation catalytique, réaction de Clemmenson) suivies de déshydrogénation sur soufre, à des polyalcoylphénanthrènes difficilement accessibles par les voies habituelles.

La cyclodéshydratation directe des alcoyl-3 naphtyl-5 hexanones-2 par l'acide bromhydrique en milieu acétique, constitue également une étape aisée à franchir pour préparer ces mêmes composés.

Ajoutons que cette étude nous a permis d'obtenir un certain nombre de composés nouveaux dont nous donnons la liste ci-après :

LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX

Noms des composés	Formules	E.	F.
I - Hydrocarbures et dérivés cristallisés			
dihydro-3-4 méthyl-4 phénanthrène	$C_{15}H_{14}$		86,5 - 87°
- d° - ,picrate	$C_{21}H_{17}N_3O_7$		84 - 85°
dihydro-3-4 diméthyl-1-4 phénanthrène	$C_{16}H_{16}$		99,5 -100°
- d° - ,picrate	$C_{22}H_{19}N_3O_7$		137,5 -8°
dihydro-3-4 éthyl-1-méthyl-4 phénanthrène	$C_{17}H_{18}$		45,5 - 46°
- d° - ,picrate	$C_{23}H_{21}N_3O_7$		118 -118°5
dihydro-1-2 diméthyl-1-4 phénanthrène	$C_{16}H_{16}$	145-6°/3	
- d° - ,picrate	$C_{22}H_{19}N_3O_7$		88 - 89°
tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrène	$C_{16}H_{18}$		67°
- d° - ,picrate	$C_{22}H_{21}N_3O_7$		112,5 -113°
dihydro-1-2 triméthyl-1-3-4 phénanthrène	$C_{17}H_{18}$	162-3°/5	
- d° - ,picrate	$C_{23}H_{21}N_3O_7$		78 - 80°
dihydro-3-4 triméthyl-1-2-4 phénanthrène	$C_{17}H_{18}$		67°
- d° - ,picrate	$C_{23}H_{21}N_3O_7$		101,5 -102°
triméthyl-1-2-4 phénanthrène	$C_{17}H_{16}$		56°
- d° - ,picrate	$C_{23}H_{19}N_3O_7$		150,5- 151°
triméthyl-1-3-4 phénanthrène	$C_{17}H_{16}$		94°
- d° - ,picrate	$C_{23}H_{19}N_3O_7$		115,5 -116°

Noms des composés	Formules	E	F
II - Cétones et dérivés cristallisés			
tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-1, semi-carbazone	$C_{16}H_{17}ON_3$		226 - 7°
tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-2-4 phénanthrénone-1	$C_{16}H_{16}O$		51,5- 2°
- d° - , dinitro-2-4 phénylhydrazone	$C_{22}H_{17}O_4N_4$		235 - 6°
tétrahydro-1-2-3-4 diméthyl-1-3 phénanthrénone-4 dinitre-2-4 phénylhydrazone	$C_{22}H_{17}O_4N_4$		214 - 5°
α-naphtyl-5 hexanone-2	$C_{16}H_{18}O$	173-4°/5,5	
- d° - , semicarbazone	$C_{17}H_{21}ON_3$		138°
méthyl-3 (α -naphtyl)-5 hexanone-2,	$C_{17}H_{20}O$	173-4°/5	
- d° - , semicarbazone	$C_{18}H_{23}ON_3$		149°
- d° - , dinitro-2-4 phénylhydrazone	$C_{23}H_{24}O_4N_4$		157°
III - Dérivés cristallisés d'acides :			
α-naphtyl-4 pentanoïque, amide	$C_{15}H_{17}ON$		103,5-4°
- d° - , sel de S-benzylisothiouronium	$C_{23}H_{26}O_2N_2S$		151 - 3°
β-naphtyl-4 pentanoïque, amide	$C_{15}H_{17}ON$		114 - 5°
- d° - , sel de S-benzylisothiouronium	$C_{23}H_{26}O_2N_2S$		193 - 4°
méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque, amide	$C_{16}H_{19}ON$		141 - 2°
- d° - , sel de S-benzylisothiouronium	$C_{24}H_{28}O_2N_2S$		152 - 4°

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1 - D.R.P. 666.466 (I938) pour H.HOPFF (I.G.);C.A. 33, 2I49

2 - HURD, J. Am. Chem.Soc. , (I925), 47 2777-80

3 - WILLIAMS et OSBORN, J. Am. Chem.Soc., (I939), 3438

4 - BUU-HOI et CAGNIANT, C.R. Acad.Sciences (I945), 220, 744

5 - M.MOUSSERON, F.WINTERMITZ, J.VINAS, Bull.Soc.Chim., (I950), I7, 2II

6 - BUU HOI et DAT XUONG, Bull.Soc.Chim., (I948), I5, 75I-4

7 - MARCUSSON, Z.Angew. Chem. (I920) 33, 234-5

8 - A.J.STIRTON et Coll., J.Am.Oil Chemist's Soc.(I949) 25 365-8

9 - E.SCHLUTIUS, J.Prakt Chem. (I935) I42, 49

I0 - E.GRIMAUD, thèse I.Dr.Lyon, n°52, Année I95I, 3I

II - L.PICHAT, thèse I.Dr.Lyon, Année I948, 64

I2 - C.A. THOMAS, "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry", Rheinhold Publishing Corp. (I94I), N.Y., 33 et I03.

I3 - V.N. IPATIEFF et A.V. GROSSE, Ind.Eng.Chem. (I934),28,46I

I4 - C.A.THOMAS "Anh.Al.Chlor.in Org.Chem.", p. 57

I5 - LIEBERMANN et HARTMANN, Ber.(I892) 25, 960, 2I24

I6 - J.H. SIMONS et S.ARCHER, J.AM.Chem.Soc. (I939) 6I, I52I

I7 - MONTEILS, Bull.Soc.Chim. (I95I) I9, 637

I8 - COLONGE et PICHAT, Bull.Soc.Chim. (I949) I6, 853

I9 - COLONGE et GRIMAUD, Bull.Soc.Chim. (I95I) I8, 439, 857

20 - COLONGE et COLLOMB, Bull.Soc.Chim. (I95I) I8, 285

2I - H.J.PRINS, Chem.WeekBlad (I927), 24, 6I5

22 - W.E.BACHMANN et R.O.EDGERTON, J.Am.Chem.Soc.(I940)62,22I9

23 - R.ROBINSON et S.N.SLATER, Chem.Soc.(I94I),376

24 - JOHNSON et GOLDMANN, J.Am.Chem.Soc.(I945) 67, I357

25 - R.DOWNS HAWORTH, Chem.Soc. (I932) II25

26 - L.F.FIESER et W.S.JOHNSON, J.Am.Chem.Soc.(I939) 6I, I65I

27 -"Synthèses Organiques", tom 2 . p. I58

28 - DIXON, H.GREGORY, L.F.HIGGINS, Chem.Soc. (I949) 2I39

29 - F.MAYER et G.STAMM, Ber. (I923) 56, I426

30 - R.D. HAWORTH C.R.MALVIN, G.SHELDRICK, Chem.Soc.(I932)2248

3I - COCKER et Coll., Chem.and Ind. (I949) 64I

32 - R.D.HAWORTH et F.M.BOLAM, Chem.Soc.(I934) 454

33 - M.BOVEY et E.TURNER, ChemSoc.(I95I) 3223

34 - FRIEDMANN, J.Prakt Chem. (I936) 254, I6I

35 - BUU-HOI, Bull.Soc.Chim. (I945) I2, 307

36 - BADDELEY, Chem.Soc.Supp.Issue n°I S.99, (I949)

37 - G.CHUIRDOGLU et J.C.FIERENS, Bull.Soc.Chim.(I950) I7,D27

38 - C.A.THOMAS, "An.Al.Chlor.in Org.Chem." p.24

39 - MAYER et STAMM, Ber.(I923) 56, I424

40 - E.GRIMAUD, thèse I.Dr.Lyon (I95I), n° 52, p.7I

4I - COLONGE et WEINSTEIN, Bull.Soc.Chim.(I95I) I8, 96I

42 - COLONGE et SIBEUD, C.R. (I95I) 232, 845

43 - CONRAD et BISHOF, Ann.d.Chem. (I880) 204, I68

44 - R.PAUL, Ann.de Chimie (I932) I8, 332

45 - STAUNDINGER et Coll., Helv.Chim.Acta (I923) 6, 302

46 - LUND et BJERRUM, Ber. (I93I) 64, 2I0

47 - LAGIER, thèse I.Dr. Lyon, n°40, p.I5

48 - JAMES, Ann.D.Chem. (I884) 226, 207

49 - JACOBI et MERLING, Ann.D.Chem. (I894) 278, 11

50 - COPE et HARDY, J.Am.Chem.Soc. (I940), 62, 44I

5I - S.M.RIVKIN, Chem. Abst. (I935) 5I02

52 - R.D.SILVA, Bull.Soc.Chim. (I89I) 3 6, 238

53 - A.HOMER, Chem.Soc. (I9I0) 97, II4I

54 - KLOETZEL,J.Am.Chem.Soc. (I940) 62, I708

55 - "Synthèses Organiques", tome 2, p. 75

56 - SCHROETER, Ber.(I92I) 54, 2243

57 - KROLLPFEIFFER et SCHAEFFER, Ber. (I923) 56, 628

58 - P.ROCHAS, thèse I.Dr.Lyon (I948), n°39, p.96

59 - MAYER et SIEGLITZ, Ber. (I922) 55, I844

60 - BUU-HOI et CAGNIANT, C.R. (I943) 2I6, 346

6I - HAWORTH et SHELDRICK, Chem.Soc. (I934) I950

62 - BRADSHER, Chem.Review (I946) 38, 447

63 - L.PICHAT, thèse I.Dr. Lyon, (I948) p.9

64 - J.COLONGE, Bull.Soc.Chim.(I93I), 49, 426.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION I

BIBLIOGRAPHIE 3

Première partie : CONDENSATIONS 6

I - Mécanisme de la réaction 7
II - Orientation du radical arylique 9
III - Isomérie naphtalénique : I0
I° - Condensation allylacétate d'éthyle-naphtalène I2
2° - Condensation méthylallylacétate d'éthyle-naphtalène I6
3° - Condensation allylacétone naphtalène 22
4° - Condensation méthylallylacétone-naphtalène 23
IV - Influence du solvant 24
V - Influence du méthyle en α 25

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Préparations des matières premières :
I° - allylacétate d'éthyle 27
2° - méthylallylacétate d'éthyle 28
3° - allylacétone 29
4° - méthylallylacétone 29
5° - anhydride méthylsuccinique..... 32
II - Modes opératoires généraux :
A - Condensation allylacétate d'éthyle-naphtalène :
I° - dans le nitrobenzène 34
2° - dans le dichloro-1-2 éthane 37
B - Condensation méthylallylacétate d'éthyle-naphtalène 40
C - Condensation allylacétone d'éthyle naphtalène 40
D - Condensation méthylallylacétone d'éthyle-naphtalène 4I

III - Etude expérimentale de l'isomérie naphtalénique:
A - Condensation allylacétate d'éthyle-naphtalène:
I° - dans le nitrobenzène 43
2° - dans le dichloroéthane 53
B - Condensation du méthylallylacétate d'éthyle naphtalène 54
C - Condensation de l'allylacétone d'éthyle - naphtalène 62
D - Condensation de la méthylallylacétone - naphtalène 66

Deuxième partie :
==========

I - Généralités 7I
II - Partie expérimentale 82
A - Cyclisation des naphtyl-4 pentanoïques :
I° - méthode de cyclisation 82
2° - séparation de la tétrahydro-1-2-3-4 méthyl-4 phénanthrénone-1 par cristallisation 83
3° - Formation de dérivés cristallisés.... 84
B - Cyclisation des méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques :
I° - Cyclisation du méthyl-2 (β-naphtyl)-4 pentanoïque 85
2° - Cyclisation du mélange brut 85
3° - Formation de dérivés cristallisés ... 86
C - Cyclisation des naphtyl-5 hexanones-2 :
I° - Marche de la cyclisation 88
2° - Autres exemples de cyclisation 89
3° - Séparation du dihydro-3-4 diméthyl-I-4 phénanthrène 90
4° - Essai de séparation du picrate du dihydro-1-2 diméthyl-1-4 phénanthrène.. 9I
D - Cyclisation des méthyl-3 naphtyl-5 hexanones-2 :
I° - Cyclodéshydratation de la cétone brute 92
2° - Cyclodéshydratation de méthyl-3 (α-naphtyl)-5 hexanone-2 92
3° - Séparation du dihydro-3-4 triméthyl-I-2-4 phénanthrène 93
4° - Essai de séparation du picrate du dihydro-1-2 triméthyl-1-3-4 phénanthrène 93

Troisième partie :

I - Généralités 97

II -- Partie expérimentale ..... IOI

A - Préparation du diméthyl-1-4 phénanthrène ... IOI
B - " du méthyl-4 éthyl-1 phénanthrène IO4
C - " du méthyl-4 phénanthrène IO5
D - " du diméthyl-2-4 phénanthrène ... IO7
E - " du triméthyl-1-2-4 phénanthrène. IO8
F - " du triméthyl-1-3-4 phénanthrène. II0
G - Application à la détermination quantitative de l'isomère α dans le mélange des α et β méthyl-2 naphtyl-4 pentanoïques III

CONCLUSION GENERALE II8

LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX I20

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE I22

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

COMPOSES CRISTALLISES FORMES par l'UREE
et la THIOUREE avec les CORPS ORGANIQUES

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. R.PARIS

J.COLONGE

C.MENTZER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Science

R.DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Mai I952

Le Recteur :

A.ALLIX